

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Sedimentos dragados como recurso en construcción: descontaminación
electrocínética y viabilidad de reutilización**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Francisco Rozas Gómez

Directores

Marta M^a Castellote Armero
Ángel Castillo Talavera
María Antonia Palacios Corvillo

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



**SEDIMENTOS DRAGADOS COMO RECURSO
EN CONSTRUCCIÓN:
DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA
Y VIABILIDAD DE REUTILIZACIÓN**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Francisco Rozas Gómez

Bajo la dirección de los doctores
Marta M^a Castellote Armero
Ángel Castillo Talavera

Madrid, 2014

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica

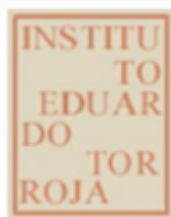


**SEDIMENTOS DRAGADOS COMO RECURSO EN
CONSTRUCCIÓN: DESCONTAMINACIÓN
ELECTROCINÉTICA Y VIABILIDAD DE
REUTILIZACIÓN**

Memoria que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta:

Francisco Rozas Gómez

**Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja
(IETcc-CSIC)**



Trabajo realizado bajo la dirección de:

Dra. MARTA M^a CASTELLOTE ARMERO y Dr. ÁNGEL CASTILLO
TALAVERA

Tutora: Dra. MARÍA ANTONIA PALACIOS CORVILLO
Madrid, 2014



MINISTERIO
DE ECONOMÍA
Y COMPETITIVIDAD



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN
EDUARDO TORROJA

D^a. **MARTA M^a CASTELLOTE ARMERO**, DRA. EN CIENCIAS QUÍMICAS, INVESTIGADORA CIENTÍFICA Y DIRECTORA DEL INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA DEL CSIC Y D. **ÁNGEL CASTILLO TALAVERA**, DR. EN INGENIERÍA DE CAMINOS, CANALES Y PUERTOS Y CIENTÍFICO TITULAR DEL INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCIÓN EDUARDO TORROJA DEL CSIC

C E R T I F I C A N que la Memoria titulada “**SEDIMENTOS DRAGADOS COMO RECURSO EN CONSTRUCCIÓN: DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA Y VIABILIDAD DE REUTILIZACIÓN**” que presenta **Francisco Rozas Gómez**, Licenciado en Ciencias Química por la Universidad Complutense de Madrid, para optar a la obtención del Grado de Doctor, ha sido realizada en el Departamento de Físico-Química de los Materiales de Construcción del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC).

Y para que conste a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Madrid, a veinte de junio de dos mil catorce.

Fdo. Dra. Marta M^a Castellote Armero

Fdo. Dr. Ángel Castillo Talavera

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi más sincero agradecimiento a Marta M^a Castellote Armero por su apoyo y paciencia a lo largo de todos estos años. Como directora de tesis aportó todos los conocimientos y experiencia sin los cuales no hubiera sido posible la realización de este trabajo. Gracias a ella pude participar en multitud de proyectos de investigación, ser parte de comités técnicos y asistir a congresos y seminarios, permitiéndome adquirir una muy valiosa experiencia que seguro me será de gran utilidad en el futuro.

También quería hacer una mención especial a Ángel Castillo Talavera, por sus valiosos consejos en todo lo referente a la reutilización del material dragado en la fabricación del hormigón autocompactante y por su ayuda a la hora de realizar todos los ensayos.

Todo mi trabajo habría resultado mucho más difícil de no ser por la ayuda de las personas del grupo investigación “Interacción sostenible de los materiales de construcción con el medio ambiente”: M^a Luz del Toro, Nicklas Bengtsson, María Grande, Eva Jiménez y María Sapiña.

Tampoco quiero olvidarme de mis compañeros de despacho, en especial del Doctor Hitham Mahmoud, por todas las tardes que pasamos hablando de su país y de su cultura y de Filipe Pedrosa, por ayudarme a enseñarle a Hitham lo raros que somos los europeos....

Hay bastante gente del Torroja a la que me gustaría incluir en este apartado: Esther, Cristina, Beatriz, Jose, Virtudes, Rosa, Sara, Marta la asturiana, el personal de la biblioteca, etc. Seguro que me dejo a muchos....

Por último, y no menos importante, me gustaría darle las gracias a mis amigos de la facultad y a mi familia, a mi padre, a mi madre y especialmente a mi abuela, por hacerme ser como soy y a Pili por estar siempre ahí y por aguantarme todos estos años.

Este trabajo forma parte del proyecto CLEAM-CENIT financiado por Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI), dentro del programa CENIT. Ha sido posible gracias al aporte económico del CDTI y de A.I.E (Asociación de Interés Económico) CLEAM-CENIT. Especial mención a DRAGADOS, responsable de la coordinación industrial de las diferentes tareas desarrolladas en este trabajo.

ÍNDICE

SUMMARY	1
1 INTRODUCCIÓN	9
1.1 SEDIMENTOS DRAGADOS	9
1.1.1 <i>Legislación y tratados vigentes</i>	<i>10</i>
1.1.2 <i>Caracterización y clasificación de los sedimentos.....</i>	<i>12</i>
1.1.3 <i>Gestión del material dragado.....</i>	<i>17</i>
1.1.3.1 <i>Reutilización como material de construcción</i>	<i>19</i>
1.1.4 <i>Técnicas de descontaminación del material dragado</i>	<i>20</i>
1.1.5 <i>Actividad investigadora española en sedimentos.....</i>	<i>21</i>
1.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO	23
1.2.1 <i>Potencial zeta</i>	<i>25</i>
1.2.2 <i>Uso de la electroquímica como técnica de descontaminación.....</i>	<i>32</i>
1.2.2.1 <i>Contaminantes inorgánicos (metales pesados).....</i>	<i>41</i>
1.2.2.2 <i>Contaminantes orgánicos.....</i>	<i>43</i>
1.2.2.3 <i>Contaminantes inorgánicos y orgánicos (contaminación mixta).....</i>	<i>44</i>
1.2.2.4 <i>Aplicaciones en el terreno</i>	<i>45</i>
1.2.2.5 <i>Aspectos económicos</i>	<i>46</i>
2 OBJETIVOS	52
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	54
3.1 DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA DEL MATERIAL DRAGADO	54
3.1.1 <i>Materiales.....</i>	<i>54</i>
3.1.2 <i>Dispositivos experimentales</i>	<i>56</i>
3.1.2.1 <i>Zeta Meter 3.0+.....</i>	<i>56</i>
3.1.2.2 <i>Celda electroquímica.....</i>	<i>57</i>
3.1.2.3 <i>Dispositivo escala planta piloto</i>	<i>60</i>
3.1.3 <i>Procedimientos</i>	<i>63</i>
3.1.3.1 <i>Contaminación del material dragado</i>	<i>63</i>
3.1.3.2 <i>Medidas de micro-electroforesis</i>	<i>64</i>

3.1.3.3	Adsorción de los contaminantes sobre la superficie del material.....	66
3.1.3.4	Ensayos de descontaminación.....	66
3.2	REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO DESCONTAMINADO ...	70
3.2.1	Fabricación de hormigón a partir del sedimento dragado	70
3.2.1.1	Materiales.....	70
3.2.1.2	Procedimientos	70
•	Caracterización en estado fresco.....	70
•	Caracterización en estado endurecido.....	71
1)	Resistencia a la compresión	71
2)	Porosimetría de mercurio.....	72
3)	Difracción de rayos-X	72
4)	Resistividad eléctrica.....	73
5)	Ensayos de transporte a través del hormigón. Ensayo de multirrégimen	73
6)	Absorción capilar	75
4	RESULTADOS	78
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO.....	78
4.1.1	Distribución granulométrica, composición química y composición mineralógica.....	78
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.....	83
4.3	ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES SOBRE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL DRAGADO.....	93
4.4	DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA DEL MATERIAL DRAGADO	94
4.4.1	Metales pesados.....	94
4.4.2	Gasóleo de locomoción	107
4.4.3	Contaminación mixta.....	117
4.5	REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO.....	127
4.5.1	Diseño de un protocolo de reutilización de materiales con base cemento .	127
4.5.1	Aplicación al sedimento dragado	129
5	DISCUSIÓN	143
5.1	POTENCIAL ZETA Y FENÓMENOS QUE AFECTAN A LA INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO	144

5.1.1	<i>Diferencias en las medidas de potencial zeta en función de la técnica utilizada</i>	145
5.2	DESCONTAMINACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO	151
5.2.1	<i>Metales pesados</i>	151
5.2.2	<i>Gasóleo de locomoción</i>	157
5.2.3	<i>Contaminación mixta</i>	163
5.3	METODOLOGÍA DE DISEÑO DEL PROCESO	168
5.4	REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO	170
5.4.1	<i>Aplicación del protocolo de reutilización del material dragado</i>	171
6	CONCLUSIONES	175
	BIBLIOGRAFÍA	177
	DIVULGACIÓN DE LOS RESULTADOS	185

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1: Procedimiento para la gestión del material dragado en España (CEDEX, 1994).
- Figura 1.2: Número de publicaciones en relación con el tipo de contaminante.
- Figura 1.3: Esquema de los procesos que tienen lugar al aplicar un campo eléctrico a un material poroso.
- Figura 1.4: Distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide (*Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes, Zeta-Meter Inc.*)
- Figura 1.5: Distribución de potencial en una interfase cargada negativamente
- Figura 1.6: Número estimado de publicaciones en función de las palabras clave establecidas
- Figura 1.7: Porcentaje de publicaciones en las que aparecen las palabras electrokinetic y electric field.
- Figura 1.8: Evolución de los artículos que contienen electrokinetic y electric field como palabra clave.
- Figura 1.9: Evolución de las publicaciones relacionadas con metales pesados.
- Figura 1.10: Evolución de las publicaciones relacionadas con compuestos orgánicos.
- Figura 3.1: Aspecto de las muestras de sedimento dragado a su llegada al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja.
- Figura 3.2: Comparación entre la muestra original y después del proceso de congelación.
- Figura 3.3: Zeta Meter 3.0, celda micro-electroforética y electrodos utilizados en las medidas de potencial zeta.
- Figura 3.4: Detalle de los compartimentos de la celda y del dispositivo tipo columna para albergar el material contaminado.
- Figura 3.5: Esquema de la celda electroquímica utilizada en las medidas de descontaminación.
- Figura 3.6: Ensayos de descontaminación electroquímica realizados con la celda electroquímica.
- Figura 3.7: Dispositivo a escala planta piloto empleado en los ensayos de descontaminación del sedimento
- Figura 3.8: Electrodos utilizados en el dispositivo a escala planta piloto
- Figura 3.9: Ensayo en curso con el dispositivo a escala planta piloto.
- Figura 3.10: Celdas utilizadas en el ensayo de multirégimen junto con el esquema del proceso.
- Figura 3.11: Ensayo de absorción capilar en muestras de hormigón
- Figura 4.1: Distribución granulométrica del sedimento
- Figura 4.2: Difractograma del sedimento analizado
- Figura 4.3: Potencial zeta del sedimento en función de la dilución del mismo.
- Figura 4.4: Coloides en movimiento bajo la acción del campo eléctrico.

- Figura 4.5: Potencial zeta del sedimento sin contaminar con agua destilada y con diferentes disoluciones electrolíticas.
- Figura 4.6: Potencial zeta del sedimento sin contaminar en agua y con los diferentes surfactantes y con el complejante comercial.
- Figura 4.7: Potencial zeta de cada metal por separado y en conjunto en agua destilada.
- Figura 4.8: Potencial zeta del sedimento contaminado con metales pesados en agua y con las diferentes disoluciones electrolíticas.
- Figura 4.9: Potencial zeta del sedimento contaminado en agua y en presencia de los diferentes surfactantes y del complejante comercial.
- Figura 4.10: Evolución del potencial zeta del material dragado contaminado y sin contaminar en presencia de agua y de una disolución formada por una mezcla de ácido acético 0,5M y surfactante C (0,1%).
- Figura 4.11: Comparación entre los valores de potencial zeta obtenidos por microelectroforesis para el material dragado con y sin contaminación por metales pesados en presencia de los diferentes agentes electrolíticos.
- Figura 4.12: Comparación entre los valores de potencial zeta obtenidos por microelectroforesis para el material dragado con y sin contaminación por compuestos orgánicos en presencia de los diferentes agentes electrolíticos.
- Figura 4.13: Potencial zeta del material sin contaminar en función de la conductividad y del pH de las diferentes suspensiones.
- Figura 4.14: Adsorción de los metales pesados sobre las paredes del sedimento.
- Figura 4.15: Isoterma de adsorción de gasóleo sobre el material dragado
- Figura 4.16: Evolución del pH en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.
- Figura 4.17: Evolución de la conductividad en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.
- Figura 4.18: EOF acumulado al final de cada ensayo de descontaminación
- Figura 4.19: Valores máximos de potencial zeta (a partir del máximo EOF en cada ensayo).
- Figura 4.20: Valores medios de potencial zeta (a partir del EOF medio en cada ensayo).
- Figura 4.21: Evolución del potencial zeta calculado a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.
- Figura 4.22: Evolución de la intensidad de corriente en función de la duración de los ensayos.
- Figura 4.23: Evolución de la intensidad de corriente y el pH.
- Figura 4.24: Extracción de los metales pesados en cada uno de los ensayos de descontaminación.
- Figura 4.25: Extracción de los metales pesados en función de la densidad de carga pasada para cada uno de los ensayos de descontaminación
- Figura 4.26: Resultados de extracción utilizando diferentes concentraciones de ácido acético.
- Figura 4.27: Distribución final de los metales pesados en los electrolitos.

- Figura 4.28: Ensayos electroquímicos de sedimento contaminado con metales pesados a diferentes tiempos.
- Figura 4.29: Relación entre la descontaminación para cada metal y la densidad de carga que pasa por la celda.
- Figura 4.30: Resultados de la espectroscopía IR de los surfactantes y del agente complejante.
- Figura 4.31: Evolución del pH en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.
- Figura 4.32: Evolución de la conductividad eléctrica en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.
- Figura 4.33: Evolución de la densidad de carga durante los experimentos de descontaminación.
- Figura 4.34: EOF acumulado.
- Figura 4.35: Valores máximos y medios de potencial zeta obtenidos a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.
- Figura 4.36: Evolución de la intensidad de corriente en función del tiempo
- Figura 4.37: Evolución de la intensidad de corriente en el ensayo O13.
- Figura 4.38: Extracción del gasóleo en función del tiempo.
- Figura 4.39: Máximos porcentajes de extracción obtenidos tras el tratamiento electroquímico.
- Figura 4.40: Resultados de máximos porcentajes de extracción obtenidos después de lavar el material sin aplicar un campo eléctrico posteriormente.
- Figura 4.41: Evolución de la intensidad de corriente durante los ensayos electrocinéticos.
- Figura 4.42: EOF acumulado.
- Figura 4.43: Valores de potencial zeta medios (a) y máximos (b) obtenidos mediante medidas de EOF.
- Figura 4.44: Porcentajes de descontaminación en el ensayo C1.
- Figura 4.45: Comparación entre los porcentajes de descontaminación obtenidos en los ensayos realizados.
- Figura 4.46: Porcentajes de descontaminación en el ensayo C2
- Figura 4.47: Evolución de la densidad de carga que atraviesa el dispositivo a lo largo del ensayo.
- Figura 4.48: Evolución de la intensidad de corriente en el ensayo C5
- Figura 4.49: Evolución del EOF.
- Figura 4.50: Valores máximo (a) y medio (b) de potencial zeta medidos en el dispositivo a escala planta piloto.
- Figura 4.51: Resultados de extracción de metales pesados utilizando el dispositivo a escala planta piloto.
- Figura 4.52: Distribución final de los metales pesados al finalizar el ensayo en dos etapas.
- Figura 4.53: Distribución final de los compuestos orgánicos al finalizar el ensayo en dos etapas.

- Figura 4.54: Representación esquemática del protocolo a seguir para investigar las el uso de un material dragado como materia prima en la fabricación de un material con base cemento.
- Figura 4.55: Ensayos preliminares de fabricación de hormigón autocompactante
- Figura 4.56: Pruebas de autocompactante.
- Figura 4.57: Ensayos de consistencia y fluencia de las últimas probetas fabricadas.
- Figura 4.58: Distribución de tamaño de poros diferencial y acumulada. Probeta 1.
- Figura 4.59: Distribución de tamaño de poros diferencial y acumulada. Probeta 2.
- Figura 4.60: Difractograma correspondiente una de las probetas de hormigón fabricadas.
- Figura 4.61: Evolución del potencial efectivo de cada una de las probetas
- Figura 4.62: Evolución de la intensidad de corriente a lo largo del ensayo
- Figura 4.63: Acumulación de iones cloruro en el anolito.
- Figura 4.64: Coeficientes de difusión de los iones cloruro tanto en estado estacionario (D_s) como no estacionario (D_{ns}) para las probetas ensayadas.
- Figura 4.65: Absorción de agua en el hormigón endurecido
- Figura 5.1: Potenciales zeta iniciales obtenidos por ambas técnicas
- Figura 5.2: Valores máximos de potencial zeta obtenidos mediante ambas técnicas.
- Figura 5.3: Valores de potencial zeta obtenidos por micro-electroforesis para muestras de sedimento limpio en disolución de cloruro de calcio.
- Figura 5.4: Comparación entre los valores de descontaminación experimentales y los calculados. $10^7 \times [\% \text{ Descontaminación} / \text{Densidad de carga}] / C^{-1} \text{ m}^2$.
- Figura 5.5: Porcentaje de descontaminación en función de la densidad de corriente y del potencial zeta medio calculado por electroósmosis.
- Figura 5.6: Isoterma de adsorción del gasóleo sobre el material y comparación con el modelo de Langmuir.
- Figura 5.7: a) Contribución individual de $\Delta \xi$ debida al contaminante (C) y a la disolución (E). b) porcentajes de descontaminación de los experimentos O6 a O11 en función de $\Delta \xi$ (C+E).
- Figura 5.8: Relación entre el potencial zeta medio calculado a través del EOF medido durante los ensayos de descontaminación, y ambos, el parámetro que incluye ambas contribuciones y el potencial zeta obtenido por micro-electroforesis en el sedimento contaminado.
- Figura 5.9: Potencial zeta ($G + E$) con la cantidad total de EOF medido durante los ensayos de descontaminación.
- Figura 5.10: Comparación entre los porcentajes de descontaminación obtenidos en los ensayos realizados.
- Figura 5.11: Relación entre el potencial zeta y la densidad de carga pasada
- Figura 5.12: Comparación entre los valores de extracción obtenidos mediante ambos dispositivos.
- Figura 5.13: Esquema para seleccionar el agente electrolítico más adecuado en función del tipo de contaminante.
- Figura 5.14: Análisis granulométrico del material en comparación con los valores establecidos en la EHE-08.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1:	Niveles de acción para los diferentes contaminantes.
Tabla 1.2:	Número total de publicaciones desde el año 2000.
Tabla 1.3:	Número total de publicaciones con las palabras clave: “electrokinetic” y “electric field”
Tabla 1.4:	Coste general del tratamiento electroquímico.
Tabla 1.5:	Factores que influyen en el coste del tratamiento electrocinético
Tabla 1.6:	Desglose del precio de una instalación electrocinética típica.
Tabla 3.1:	Valores finales de contaminación con metales pesados resultantes en el sedimento.
Tabla 3.2:	Programa de ensayos para determinar el potencial zeta del material mediante medidas de micro-electroforesis.
Tabla 3.3:	Programa de ensayos para el sedimento contaminado con metales pesados
Tabla 3.4:	Programa de ensayos para el sedimento contaminado con gasóleo de locomoción.
Tabla 3.5:	Programa de ensayos para el sedimento contaminado con metales pesados y con gasóleo de locomoción, tanto para la celda electroquímica como para el dispositivo a escala planta piloto.
Tabla 4.1:	Distribución granulométrica del sedimento.
Tabla 4.2:	Caracterización de los elementos mayoritarios del sedimento.
Tabla 4.3:	Caracterización de los sedimentos en cuanto a su contenido en sustancias tóxicas
Tabla 4.4:	Medidas de potencial zeta del sedimento a distintas diluciones.
Tabla 4.5:	Resultados de extracción para cada uno de los ensayos después del tratamiento electrocinético.
Tabla 4.6:	Resultados de extracción, en función de la densidad de carga pasada, para cada uno de los ensayos después del tratamiento electroquímico
Tabla 4.7:	Resultados de extracción para cada uno de los realizados para eliminar los compuestos orgánicos.
Tabla 4.8:	Resultados obtenidos en el ensayo C3 para metales pesados.
Tabla 4.9:	Diferentes mezclas realizadas reemplazando parte del filler con el material dragado
Tabla 4.10:	Principales características en estado fresco del hormigón obtenido con la mezcla 2.
Tabla 4.11:	Valores de resistencia a la compresión a la edad de 28 días.
Tabla 4.12:	Resultados del ensayo de lixiviación.
Tabla 4.13:	Parámetros obtenidos a través de la porosimetría de intrusión de mercurio.

- Tabla 4.14: Valores de los coeficientes de difusión obtenidos.
- Tabla 4.15: Parámetros que describen el proceso de absorción capilar en las muestras de hormigón endurecido.
- Tabla 5.1: Constantes de formación de complejos ($\log \beta$) y de precipitación (pK_s) para las diferentes disoluciones y metales involucrados en el proceso y valores de las diferentes movilidades iónicas en agua a 25°C.
- Tabla 5.2: Coeficientes de correlación y pendientes de cada uno de los parámetros clave identificados.
- Tabla 5.3: Variables de la ecuación final de descontaminación obtenida.
- Tabla 5.4: HAC experimental.

SUMMARY

Introduction

Dredging plays a vital role in the socio-economic development and in the environmental health of many countries and regions in the world. Due to the improper management or to the industrial activities, dredged materials often contain a wide range of toxic pollutants including heavy metals and organic compounds. Several years ago the management of the dredged materials was focused on the disposal into the sea using reactive barriers in order to minimize adverse effects in the aquatic environment. Nowadays, the development of new policies about the conservation and sustainability use of natural resources, together with the increasing social awareness, transform the dredged materials into a resource rather than into a waste.

Despite decades of research, little is known about successful treatment of contaminated dredged sediments. A number of treatment technologies usually applied to contaminated soils have proved to be ineffective for the dredged sediment remediation. There is an urgent need to develop technologies capable to remove pollutants from these kinds of materials and, recently, the electrochemical remediation technology has appeared as a very interesting alternative.

The electrokinetic technology for the remediation of dredged materials relies on the application of a low-intensity electric field directly to the material. Basically, the electric field mobilizes ionic species from the material towards the electrodes, where are collected, this phenomenon is called **electromigration**. On the other hand, when two different phases are placed in contact there develops, in general, a difference in potential between them. When one of these phases is caused to move tangentially past the second phase there are observed a number of phenomena which are grouped under the name of “**electrokinetic phenomena**”: **Electrophoresis, electroosmosis, streaming potential and sedimentation potential**.

The remediation process is also affected by the **electrode reactions** which take place in the electrodes because of the hydrolysis of water. These reactions imply the formation of OH^- and H^+ at the cathode and anode, respectively, which can be translated into a progressive acidification of the anolyte and alkalization of the catholyte, able to affect

the pH in the material. Therefore, the global efficiency of an electrokinetic treatment depends on the combination of all these effects together with the adsorption phenomena of the contaminants on the matrix. In this sense, is necessary to know the behaviour of the processes which take place in the interface solid-liquid-contaminant. In the electrokinetic processes, as well as the interfacial processes, a parameter arises as a key factor: **the zeta potential**.

The removal of **heavy metals** from soils or sediments has been widely studied during the last years; however, there is a lack of information about the behaviour of multiple cations and their interactions between each other and with the material. In this sense, in order to reduce time and costs, it is important to choose the most suitable methodology in function of the type of heavy metal. The removal of organic contaminants from a porous material by electrokinetic technology has not been investigated as much as heavy metals removal. The use of this technology when the material contains organic contaminants like **automotive fuel** is much more limited because of their low solubility in water. In addition, most organic contaminants are non-ionic and therefore, they are not mobile by electromigration. As it was previously commented, due to industrial activities, it is not easy to find dredged materials polluted with just one kind of contaminant. These materials often contain both **inorganic and organic contaminants** finding several problems related to remediation these mixed contaminant sites: both mixed contaminants influence reciprocally their properties and behaviour in sediments, various sediment components response in a different way in the presence of both contaminants, the method applied for one group of contaminants might have an inadequate and even undesirable impact on the other group of contaminants, remediation techniques commonly used for one group of contaminants might fail in the presence of the other group of contaminants.

Several researchers found that the use of enhancement techniques was beneficial, or even necessary, for the successful removal of contaminants, each one acting on different or several aspects of the treatment. Weak acids and agents able to form complexes with heavy metals appears as the most useful electrolytic solutions in the remediation of this kind of pollutants, however they are not so effective when the pollutants are organic compounds. Since most organic compounds do not have a net negative or positive charge, their transport can be affected by the electroosmotic flow and ionic surfactants

would seem to be the most appropriate agents, as they introduce charged species able to be moved by electromigration.

Electrokinetic remediation technology is not always as successful in field scale as in the lab, maybe because of the lack of experience in its implementation, so it is necessary to understand the behaviour of the material in the presence of the different contaminants prior to scale-up.

Objectives

In function the previously commented, the global objective of this PhD is the **development of a methodology suitable for the complete decontamination of a dredged sediment, choosing the most suitable parameters for the treatment and assessing its valorization as a cement based construction material.**

This objective is undertaken on the basis of the following partial objectives:

- Study of the different factor which affect to the electrical double layer of the material and their relationships with the decontamination process.
- Investigate the effectiveness of different electrolytic solutions in the removal of both, heavy metals and organic compounds and the interactions between the pollutants and the material in order to develop the most suitable treatment as a function of the contaminant.
- Design of the electrokinetic treatment for the remediation of both kinds of contaminants.
- Scale-up the process by means of a portable device able to reproduce experimental conditions close to the real ones.
- Develop and follow an experimental protocol in order to assess the possibilities of reusing the sediment as a raw material in construction science.

Experimental procedure and results

Characterization of the electrical double layer

30 tests were done over the sediment, with and without pollution, in the presence of distilled water and different enhancing electrolytes. The aim of these tests was to study the behaviour of the electrical double layer of the surface of the material since this information is especially important when optimizing the experimental conditions of the electrokinetic treatment of the material. Results obtained from these tests showed that the zeta potential values were increased, in absolute value, when using enhancing electrolytes, showing the importance of choosing the most suitable electrolyte in the electrokinetic removal of heavy metals and organic compounds.

Electrokinetic treatment of the dredged material

Concerning the removal of heavy metals, electrokinetic removal of Cu, Zn, Cd, Cr, Pb and Ni from contaminated dredged material has been carried out on thirteen tests, evaluating the effectiveness of different enhancing solutions of different nature (distilled water, citric acid, acetic acid, humic acid and EDTA). Several experimental variables were analyzed (type of enhancing solution, concentration, zeta potential, initial and final pH of the anolyte and catholyte, constants of quelation equilibriums ($\log \beta$) and precipitation (pKs), ionic mobility and charge density passed) and the main mechanisms of their action were critically analyzed. It was derived that there is not just one enhancing solution that is the best universal one for all the metals in the sediment and that modelling of the decontamination process should incorporate the particularities of the different species. However, as a generalization, it could be said that, apart from the charge density passed, the pH of the cathodic solution, quelation ability and the zeta potential seems to appear as the most relevant factors in the efficiency of the process.

The removal of organic compounds was investigated testing a total of 22 different experimental conditions analysing the influence of three commercial non ionic surfactants, one complexing agent and one weak acid. Organic compounds do not have electrical charge so their movement is due to the electroosmotic flux. In this context, the zeta potential appears as the key parameter, considering the interactions between the material, the fuel and the surfactant. The efficiency of the process was not enhanced by treating the dredged material with these agents previously to the electrokinetic

treatment. Flushing processes without any later treatment reached higher decontamination percentages for some of the enhancing solutions, being the remediation almost complete when using one specific surfactant in the electrokinetic treatment. Surfactant C appears as the most suitable agent in the removal of these pollutants without any kind of pretreatment.

As it was previously commented, there are some difficulties when applying the electrokinetic technology to mixed contaminants sites due to the different characteristics of both contaminants. Some difficulties were also found in the extrapolation of the results obtained in lab-scale for real polluted soil and in field applications. In this research electrokinetic removal of mixed heavy metals and organic contaminants has been carried out using different enhancing solutions like acetic acid and non-ionic surfactants. The dredged material was pre-treated with the surfactant and then it was subjected to the electrokinetic process using acetic acid like anionic electrolyte. Results obtained from this test showed that the extraction was high enough for the organic compounds; however the amount of heavy metals removed was too low. Another test was developed without pre-treatment and using a mixture of surfactant and acetic acid as a catholyte without success. The removal of heavy metals was improved with a “two-steps” electrokinetic process. This “two steps” method was also done using a portable device trying to reproduce the results obtained previously in the lab. In this test electroosmotic flow (EOF) were detected towards the cathode. Concerning heavy metals, the yield of the extraction was always under 50%, except in the case of nickel (80%). In the case of organic compounds the extraction was 55%.

Reutilization of the dredged material

The reutilization of the dredged material as a component of a cementitious material was assessed by the design of an experimental protocol. This protocol revealed the possibility of reusing the dredged sediment as a part of SCC.

According to the granulometric distribution of the dredged sediment, the dredged material was used as a part of the filler, with the most suitable superplasticizer and agitation time. Finally, the environmental compatibility and durability tests showed that the main characteristics of the SCC developed are completely in agreement with those expected for a conventional concrete designed with normal silica filler.

Conclusions

Two main conclusions can be obtained from this PhD: First of all, the design of a procedure in order to remove both, heavy metals and automotive fuel, from a dredged material was successfully carried out. This procedure leads to a specific treatment depending on the characteristics of the contaminant. In the second place, the possibility of using the sediment as a part of self-compacting concrete was checked out by means of the design of a reutilization protocol.

Specifically, the following partial conclusions have also been derived:

- Zeta potential measurement plays an important role in the design of the remediation experiments.
- There is no solution able to achieve high extraction yields for the six heavy metals in one individual test. Also, the removal of automotive fuel cannot be obtained without using surfactants.
- When the material contains both kinds of pollutants it is recommended to use a “two-steps method”, removing, firstly, the organic compounds and then the heavy metals.
- Chemical and granulometrical tests showed that the material was completely in agreement with cementitious materials and the reutilization protocol showed that the best solution was to use it as a part of the filler in the production of SCC

This research was part of the project CLEAM CENIT sponsored by the Spanish Center for Development of Industrial Technology (CDTI) within the CENIT program and has been made possible owing the economic support from the CDTI and A.I.E. (Association of Economic Interest) CLEAM-CENIT. Special mention to DRAGADOS, that was the responsible of the industrial coordination of the task in which this work was developed.

Capítulo I: INTRODUCCIÓN

1.1 SEDIMENTOS DRAGADOS

Desde hace varias décadas se está produciendo un movimiento poblacional hacia las zonas costeras. En esta redistribución de la población han influido varios factores como son la geografía natural y el clima, el tipo y cantidad de recursos que existen y el desarrollo socioeconómico. Al impacto visual y acústico ocasionado por el establecimiento de un puerto hay que unir el vertido de contaminantes como resultado de accidentes (Prestige) o políticas poco respetuosas con el medio ambiente, (*Allen y Hardy, 1984*). Es frecuente que se produzcan derrames de combustible de las embarcaciones, vertidos de basuras y de productos químicos de origen industrial. Debido a que las fuentes de contaminación son variadas, los puertos se van a ver afectados por una gran variedad de contaminantes ambientales, desde nutrientes tipo fosfato y nitratos hasta metales pesados y compuestos orgánicos (hidrocarburos alifáticos y aromáticos, compuestos organoclorados, pesticidas y combustibles como gasóleo, fueloil, crudo, etc...). La presencia de estos contaminantes hace necesaria la aplicación de severas restricciones medioambientales para intentar minimizar el impacto medioambiental y los problemas para la salud de las personas (*Goodwin y Michaelis, 1984*).

Una de las principales actividades industriales que se realizan en las zonas costeras son las operaciones de dragado. Estas operaciones son esenciales para facilitar la navegación en los puertos comerciales y los puertos deportivos, así como para la construcción de instalaciones portuarias, paliar inundaciones y retirar sedimentos de estructuras, dársenas y tomas de agua. Actualmente se dragan varios cientos de millones de metros cúbicos de sedimento en todo el mundo. En España, el volumen medio dragado anual durante los últimos 20 años ha sido de 7 millones de metros cúbicos, con una punta de 20 millones en 1995. Hasta los años 90 el principal destino de los materiales dragados de los fondos portuarios era el vertido al mar. Las exigencias de los Convenios Internacionales de Protección del Medio Marino, la mayor sensibilidad medioambiental y la utilidad de los productos de dragado para otros fines han hecho que el material dragado pueda y deba ser considerado como un recurso valioso y no como un residuo o material de desecho (*Environmental Agency, 1998*). Todos estos factores

han llevado a una evolución en la gestión de los sedimentos dragados, en el sentido de potenciar la reutilización de los mismos frente a la opción de vertido al mar que, tradicionalmente, ha sido mayoritaria.

1.1.1 LEGISLACIÓN Y TRATADOS VIGENTES

España es parte contratante de tres Convenios Internacionales que disponen o dispondrán de Directrices específicas para el vertido de materiales dragados al mar:

- **Convenio de Londres**, desde 1972, sobre la prevención de la contaminación del mar por vertido de residuos y otras materias, cuyo ámbito de cobertura son todos los mares del planeta, pero afectando exclusivamente a aguas exteriores.
- **Convenio de Oslo-Paris (OSPAR)** para la protección del medioambiente marino del Atlántico Noreste. En vigor desde 1998, establece el año 2020 como límite para la progresiva eliminación de los vertidos de sustancias peligrosas, con el fin de proteger el medioambiente marino y garantizar su biodiversidad, recuperando para el océano la situación previa a la contaminación antrópica, (*OSPAR, 1998*).
- **Plan de acción para la protección y desarrollo de la región del Mediterráneo**, que incluye el convenio de Barcelona, 1976, para la protección del Mar Mediterráneo contra la contaminación, cuyo ámbito de cobertura es el Mar Mediterráneo, afectando únicamente a las aguas exteriores.

Parte de estos Convenios y sus Protocolos han sido plasmados y desarrollados en la Legislación Española a través de Reales Decretos (RD) y Órdenes Ministeriales (OM):

- Los vertidos contaminantes se regulan por el RD 258/1989, por el que se establece la normativa general sobre vertidos de sustancias peligrosas desde tierra al mar; y la OM de 31 de octubre de 1989 (esta última ha sido modificada varias veces) que desarrolla el RD anterior, en lo que se refiere a normas de emisión, objetivos de calidad, métodos de medida de referencia y procedimiento del control.
- Para los vertidos de contaminantes de hidrocarburos rige el RD 253/2004, de 13 de febrero, por el que se establecen medidas de prevención y lucha contra la contaminación en las operaciones de carga, descarga y manipulación de hidrocarburos en el ámbito marítimo y portuario.

- Para los vertidos de material procedente de dragado rige lo contenido en el Anexo 2 del Protocolo (1996), del Convenio de Londres de 1972, y complementariamente el documento de Directrices Específicas para la Evaluación de materiales de Dragados.

Por otra parte, en 1976 entra en vigor la orden de Presidencia del Gobierno del 26 de mayo sobre prevención de la contaminación marina provocada por vertidos desde buques y aeronaves. Esta orden contiene una copia casi literal del contenido original de los convenios de Oslo y Londres, y la designación de los organismos del Gobierno Español para la emisión de permisos, autorizaciones e informes.

Muy recientemente, de acuerdo con lo establecido en el Sexto Programa de Acción comunitario en materia de medioambiente, la Comisión Europea ha elaborado y adoptado en julio de 2007 una Estrategia Temática para la protección y conservación del medio marino, uno de cuyos resultados es una nueva directiva por la que se establece un marco de acción comunitaria para la política del medio marino, la Directiva marco sobre la estrategia marina, que constituye la columna ambiental del desarrollo sostenible de los mares europeos, junto con las acciones que surjan del recientemente publicado libro azul de política marítima europea, en el que se desarrollan las columnas social y económica del desarrollo sostenible, (*European Commision, 2000, 2005, 2006; Troya y Chacón, 2008*). En esencia, la Directiva establece un marco operativo en el cual los Estados Miembros deberán tomar todas las medidas necesarias para alcanzar, o mantener, para el año 2020 como muy tarde, un buen estado medioambiental de las aguas marinas sobre las que tienen soberanía o jurisdicción. En el caso de España, este hecho supondrá un auténtico reto, tanto por la superficie (en torno a 1200000 Km² de aguas bajo jurisdicción y soberanía) y volumen afectado, como por la escasa presencia de estructuras administrativas adecuadas a ese fin. Los Estados miembros deberán elaborar estrategias marinas en cada una de las regiones definidas en las que existan aguas sobre las que ejerzan su soberanía o tengan jurisdicción, con el propósito de:

- a) Proteger y preservar el medio ambiente marino, evitar su deterioro o, cuando sea factible, restaurar los ecosistemas marinos
- b) Evitar y reducir las descargas al medio marino, con el objeto de eliminar progresivamente la contaminación y de asegurar que no se produzcan impactos

importantes, o que se pongan en riesgo, la biodiversidad y los ecosistemas marinos, la salud de las personas o el legítimo uso de las aguas marinas.

Por otra parte, esta Directiva se complementa con la Directiva Marco del Agua (DMA) y otras directivas como es la directiva sobre sustancias prioritarias en el agua o la de inundaciones. En este sentido, se adopta una estructura y perfila un modo de actuar muy similar al de esta última, aunque mucho más simple en principio, puesto que sus anexos no alcanzan el nivel de detalle de los de la DMA. También los plazos establecidos para el desarrollo y la aplicación de sus elementos coinciden con los plazos definidos en la Directiva Marco del Agua, (*IMO, 1991, 1998*).

1.1.2 CARACTERIZACIÓN Y CLASIFICACIÓN DE LOS SEDIMENTOS

Por encargo de Puertos del Estado y desde 1991, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) viene realizando las actualizaciones anuales del inventario y caracterización del material dragado en los puertos españoles (*CEDEX, 1994*).

La información inventariada es la siguiente:

- Lugares de depósito y métodos de vertido
- Ubicación y origen del vertido
- Tipo de dragado
- Masa vertida: masa total y la cantidad de materia orgánica.

A pesar de no tener carácter legislativo, estas recomendaciones se han seguido a modo de norma. Como primera opción contemplan el reciclado de los materiales dragados, estando enfocadas a la regulación de vertido de este tipo de materiales al medio marino.

Los estudios requeridos para la gestión de los materiales de dragado incluyen un resumen del proyecto y las características de la zona a dragar, la caracterización de los sedimentos y un estudio comparativo de las distintas opciones de vertido. El procedimiento para la autorización del vertido al mar de los sedimentos dragados portuarios parte de un análisis completo de la zona a dragar, comparando los resultados obtenidos con una serie de guías químicas y revisando toda la información disponible para autorizar o no el vertido (Figura 1.1).

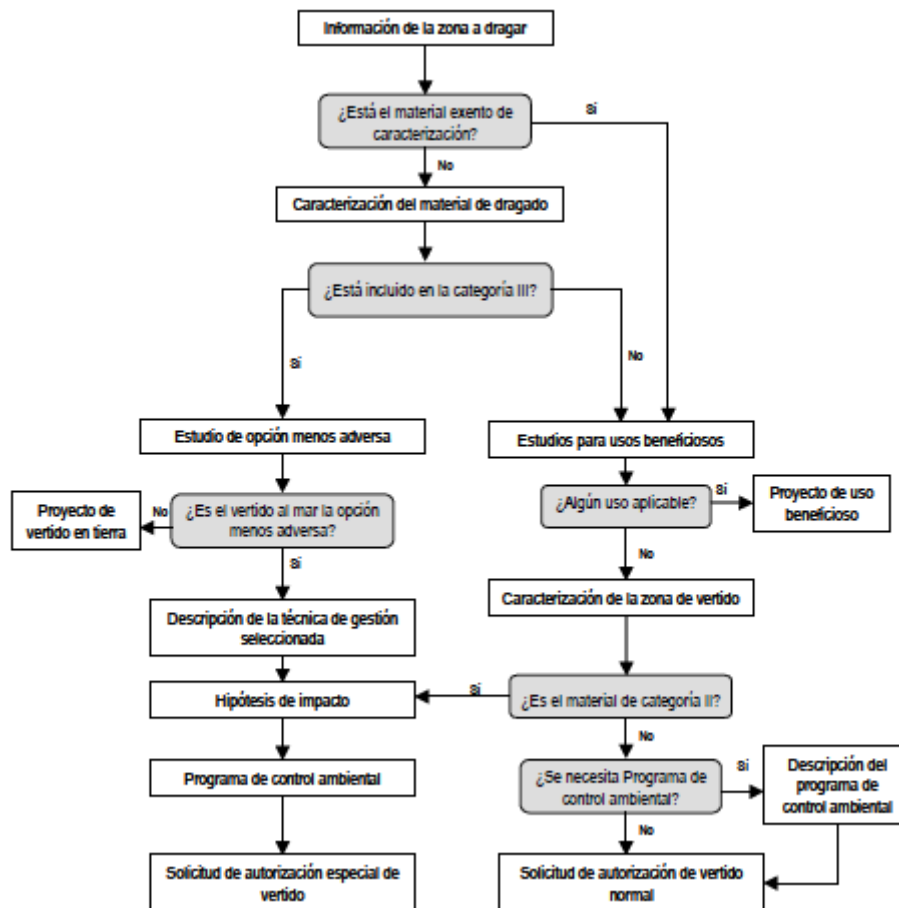


Figura 1.1. Procedimiento para la gestión del material dragado en España (CEDEX, 1994).

La información de la zona a dragar deberá ser proporcionada por la entidad promotora del dragado, comentando con detalle el tipo de dragado, el volumen a dragar, el método de dragado propuesto y la duración aproximada de las obras a realizar. Esta información, en caso necesario, será ampliada con un inventario de fuentes de contaminación y la información disponible sobre calidad de los sedimentos afectados por la obra. En ausencia de fuentes apreciables de contaminación, los materiales pueden quedar exentos de caracterización, siempre que se cumplan los requisitos expuestos a continuación:

- El material a dragar está compuesto casi exclusivamente (90 %) por arena, grava o roca. Tales materiales se encuentran frecuentemente en zonas de alta energía (corrientes y oleaje).

- El material dragado se utiliza en la alimentación de playas y está compuesto predominantemente por arena, grava o conchas, con tamaños de partícula compatibles con los de la zona a regenerar.
- La cantidad total dragada por año no excede de 15000 m³ procediendo de pequeñas, aisladas y simples operaciones de dragado de las que se tenga información local acerca de la calidad del sedimento.

Para todos los materiales a dragar que no están exentos de caracterización deberá seguirse el procedimiento establecido por el CEDEX que establece los análisis físicos, químicos, bacteriológicos y granulométricos a los que hay que someter al material procedente de dragado para su correcta gestión, dividiéndolos, mediante el empleo de dos niveles de acción, en tres categorías:

- **Categoría I:** Pertenecen a esta categoría aquellos materiales procedentes del dragado de los fondos portuarios cuyos efectos químicos y/o bioquímicos sobre la flora y la fauna marinas son nulos o insignificantes. Estos materiales pueden verterse al mar considerando solo los efectos mecánicos.

Concentración de contaminantes < Nivel de Acción 1

- **Categoría II:** Pertenecen a la categoría II los materiales dragados con concentraciones moderadas de contaminantes. Se podrán verter al mar de forma controlada.

Nivel de Acción 1 < Concentración de contaminantes < Nivel de Acción 2

- **Categoría III:** Pertenecen a esta categoría los materiales dragados con concentraciones elevadas de contaminantes. Estos materiales deberán ser aislados de las aguas marinas o sometidos a tratamientos adecuados. En función del grado de contaminación de los sedimentos se establecen dos subcategorías:

IIIa: Podrán utilizarse técnicas de gestión de aislamiento blando (confinamiento subacuático o vertido en recinto en zonas intermareales).

IIIb: Deberán utilizarse técnicas de gestión de aislamiento duro (Vertido en recintos con paredes impermeables, evitando la fuga de lixiviados).

Concentración de contaminantes > Nivel de Acción 2

Para definir las categorías anteriores, se establecen los siguientes niveles de acción (mg/Kg peso seco), estos valores pueden verse en la tabla 1.1.

Contaminante	mg/Kg s,s	
	Nivel de Acción 1	Nivel de Acción 2
Mercurio	0,6	30
Cadmio	1	5
Plomo	120	600
Cobre	100	400
Zinc	500	3000
Cromo	200	1000
Arsénico	80	200
Níquel	100	400
Suma de PCB (7congéneres)	0,03	0,1
Rame		
Suma dePAH		
Pesticidas organoclorados totales		
PCB		
Hidrocarburos C<12		
Hidrocarburos C>12		

Tabla 1.1. Niveles de acción para los diferentes contaminantes.

Adicionalmente, las recomendaciones del CEDEX especifican que la caracterización de los sedimentos se realizará en dos etapas consecutivas:

Etapas I: Comprende la caracterización física y la determinación del contenido en materia orgánica, siendo aconsejable realizar análisis bacteriológicos cuando se sospeche la existencia de este tipo de contaminación.

Los análisis de tipo físico se realizan sobre la muestra sin alterar. El resto sobre la fracción inferior a 2 mm, siendo los parámetros a determinar:

- **Granulometría**, indicando los porcentajes de las fracciones:
 - >2 mm (gruesos)
 - Entre 2 mm y 63 µm (arenas)
 - 63 µm (finos = limos + arcillas)

La recomendación aconseja asimismo la realización de una curva de distribución granulométrica con indicación del tamaño medio de partícula D50 y los porcentajes de limos y arcillas.

- **Concentración de sólidos:** masa de sólidos por unidad de volumen de sedimento “in situ”.
- **Contenido en materia orgánica,** como carbono orgánico total (COT)
- **Bacteriología:** Se aconseja en los casos en que existan colectores de aguas residuales o aliviaderos en las proximidades de la zona a dragar, sobre todo cuando el vertido se realiza cerca de playas o de zonas con cultivos marinos. Los parámetros a medir son las bacterias entéricas, tales como los coniformes o estreptococos fecales.

Etapla II: Comprende la caracterización química de los sedimentos en cuanto a su contenido en sustancias tóxicas.

Los análisis de la etapa II se realizan sobre la fracción de la muestra inferior a 63 μm (tamiz 230 A.S.T.M.) expresándose los resultados en mg/kg sobre peso seco.

Debido a la diferente toxicidad, ubicuidad, concentración y persistencia de los contaminantes, se establecen 2 grupos de parámetros:

- **Grupo A:** De determinación obligatoria para todas las muestras e incluye los siguientes elementos:

- **Mercurio**
- **Cadmio**
- **Plomo**
- **Cobre**
- **Zinc**
- **Níquel**
- **Cromo**
- **Policlorobifenilos:** Suma de 7 congéneres: (28, 52, 101 118, 138, 153 y 180, según numeración de la IUPAC).

- **Grupo B:** Los parámetros de este grupo no pueden definirse con carácter general. Su determinación se hará en función de la información local sobre fuentes de contaminación. No obstante, en las recomendaciones se establecen 2 subgrupos, cuya

obligatoriedad está en función de la contaminación encontrada en los parámetros del grupo A:

- **B1:**
 - **Metales pesados: As**
 - **PCB totales (congéneres 18, 31, 44, 66/95, 110, 149, 187, 170 + los 7 del grupo anterior)**
 - **Aceites y grasas**
 - **Pesticidas organoclorados**
 - **Compuestos organoclorados extraíbles**
- **B2:**
 - **Pesticidas organofosforados**
 - **Compuestos orgánicos de estaño**
 - **Suma de PAH (hidrocarburos aromáticos policíclicos)**
 - **Compuestos orgánicos de silicio**
 - **Otros metales y compuestos orgánicos específicos**

1.1.3 GESTIÓN DEL MATERIAL DRAGADO

Hasta hace relativamente poco tiempo el principal destino de los materiales de dragado era el vertido al mar. El vertido al mar sólo debe realizarse si el material no está muy contaminado, seleccionando adecuadamente la zona de vertido. La elección de la zona de vertido adecuada es un paso muy importante ya que es necesario considerar los efectos que puede producir, que pueden ser permanentes (cambios en la batimetría y, dependiendo de las características de los sedimentos, aumento de nivel de fondo de las concentraciones de contaminantes), o transitorios, como aumento de la turbidez y enterramiento de organismos vivos.

Teniendo en cuenta la creciente sensibilidad medioambiental, otro de los destinos buscados para este tipo de materiales es su confinamiento. De acuerdo con las recomendaciones del CEDEX, si el material es de categoría IIIa debe almacenarse en un recinto con aislamiento “blando”, es decir, de tal forma que se evite la fuga de material sólido pero permitiendo que salgan los lixiviados. Si el material es de categoría IIIb el recinto debe tener aislamiento “duro”, sin permitir la salida de lixiviados.

Los confinamientos pueden realizarse en recintos emergidos (situados completamente por encima del nivel freático) o subacuáticos (recintos situados parcial o totalmente por debajo del nivel freático). Estos últimos a su vez se subdividen según la diferencia de carga hidráulica entre el interior y el exterior del recinto (positiva, negativa, nula o variable).

El material dragado vertido en el recinto generalmente se consolida, disminuyendo su contenido de agua. Es necesario tener en cuenta que el agua expulsada es una fuente potencial de contaminantes debido, fundamentalmente, a su contenido de sólidos en suspensión. Estos sólidos en suspensión deben ser controlados, siendo los procesos que más determinan los efectos potenciales del agua expelida la advección, la dispersión y difusión de contaminantes, así como su lixivialidad y degradabilidad. Posteriormente el recinto se cubre con material dragado limpio de granulometría adecuada.

Para todos los materiales de dragado que puedan incluirse dentro de las categorías I y II establecidas por el CEDEX deberá realizarse un estudio sobre alternativas de usos productivos, (*DMMAA, 2003*). En cuanto al aprovechamiento del material, los usos más habituales son:

- En obras públicas:
 - Creación de tierra firme y mejora e terrenos.
 - Rellenos, sustituciones y recubrimientos.
 - Regeneración y creación de playas.
 - Trasvases.
 - Construcción de bermas sumergidas.
 - Construcción de diques y presas de tierra.
 - Empleo como materiales de construcción.
- Usos en agricultura y pesca:
 - Creación y mejora de tierra vegetal.
 - Agricultura.
 - Mejora de recursos pesqueros.
- Usos medioambientales:
 - Regeneración y creación de zonas húmedas.

- Creación de islas de nidificación.

1.1.3.1 Reutilización como material de construcción.

La incorporación de los materiales procedentes del dragado como materia prima en la industria de la construcción, cada vez en materiales de mayor nivel de prestaciones, es uno de los objetivos de este sector, dada la creciente demanda de este tipo de materiales y la cada vez mayor escasez de los recursos procedentes del interior.

Anteriormente se ha comentado que es frecuente que el material dragado esté fuertemente contaminado, por lo tanto, y con el objetivo de encontrar el mejor destino posible, será necesario proceder a una exhaustiva caracterización del mismo. En este sentido, es frecuente que se sigan las recomendaciones establecidas por el CEDEX para su correcta gestión. Estas recomendaciones también contemplan los análisis granulométricos a los que se tiene que someter el material ya que, en muchos casos, los materiales de dragado están formados por una mezcla de arena y fracciones de arcilla. La composición heterogénea de este tipo de materiales hace que sea frecuente que para su reutilización se requiera algún tipo de separación previa, unido a procesos de deshidratación dado su alto contenido en agua.

Dependiendo de su distribución granulométrica los materiales de dragado podrán ser usados como áridos en el hormigón (arena y grava), material de relleno, o en la producción de mezclas bituminosas y mortero (arena); también podrán ser utilizados como materia prima para la fabricación de ladrillos (arcilla con menos de un 30% de arena) y cerámicas, como por ejemplo en la fabricación de azulejos.

Durante los últimos años se han llevado a cabo investigaciones encaminadas a incluir materiales procedentes de dragado en la producción de hormigón (*DMMAA 2003; Patel-Predd 2007*), en concreto la de una tipología de hormigones especiales, el **hormigón autocompactante** (*Vasconcelos H.S. y Cabral, 2010; Girbes et al., 2010*). La elección de este hormigón se debe a que presenta una serie de características especiales que favorecen su uso, presentando prestaciones que le diferencian de otras tipologías. Uno de los puntos diferenciadores consiste en las aportaciones beneficiosas en el campo medioambiental.

- La capacidad de fluir por su propio peso, autonivelándose por sí mismo, reduciendo la mano de obra y ruido, ya que no es necesario equipos de vibrado, posibilitando el hormigonado de elementos densamente armados o de difícil acceso.
- El uso de este hormigón permite una mayor flexibilidad en el diseño de los elementos estructurales y su armadura aportando una mejora en gran medida de los acabados superficiales.

1.1.4 TÉCNICAS DE DESCONTAMINACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO

Como se ha comentado anteriormente la correcta gestión de un material dragado implica una serie de operaciones de tratamiento. Las técnicas de tratamiento más utilizadas en la actualidad son:

► Pretratamiento

Consiste en reducir el volumen de material dragado. Sirve para mejorar la calidad física del material para la manipulación y tratamiento posteriores. Consta de dos etapas:

- Separación de las fracciones de material dragado que están relativamente limpias de aquellas que están relativamente contaminadas.
- Separación del agua de los sólidos.

El pretratamiento se basa en el hecho de que los contaminantes están perfectamente adsorbidos en las partículas más finas, y para realizarlo las técnicas disponibles incluyen balsas de sedimentación, hidrociclones y tecnología de membranas.

► Tratamiento biológico

Las técnicas de tratamiento biológico se basan, en general, en la degradación de sustancias orgánicas por microorganismos. Estos métodos aceleran la descomposición natural de los contaminantes orgánicos.

► Tratamiento térmico

Los materiales dragados contaminados o los residuos de otros tratamientos que estén severamente contaminados con sustancias orgánicas pueden tratarse térmicamente. Son tratamientos relativamente caros, pero alcanzan muy altos porcentajes de remoción y

destrucción de contaminantes. Dentro de los tratamientos térmicos los más importantes son los relacionados con el fenómeno de la desorción térmica.

► **Estabilización/inmovilización**

En este tratamiento se añaden compuestos químicos a los sedimentos con el objetivo de reducir su capacidad de lixiviación y su biodisponibilidad. Con esta técnica no se eliminan los contaminantes del material dragado, lo único que se hace es transformarlos en especies con menos movilidad.

► **Fitorremediación**

Esta técnica se basa en el empleo de plantas para eliminar compuestos orgánicos relativamente polares y metales pesados.

► **Tratamientos electrocinéticos**

En este tipo de tratamiento se aplica una diferencia de potencial capaz de movilizar los contaminantes cargados presentes en el sedimento.

1.1.5 ACTIVIDAD INVESTIGADORA ESPAÑOLA EN SEDIMENTOS

En el año 2002 en España se crea la Red Nacional de Intercambio de Conocimiento sobre Sedimentos (INTERSED) (<http://www.intersed.unican.es>). Entre sus objetivos se encuentra canalizar y coordinar todos los esfuerzos que se están haciendo en España en materia de investigaciones relacionadas con los sedimentos, (Guerra, 2004).

En el marco de actuación de la red INTERSED, se ha llevado a cabo un análisis de los artículos científicos publicados entre 1994 y 2005 por grupos españoles, sobre investigación en sedimentos dragados. Se encontraron más de 250 artículos, y sobre la base de 150 artículos internacionales y 100 nacionales, se pudo establecer que los temas de investigación son los siguientes, donde “AI” representa el porcentaje del total ocupado por artículos internacionales y “AN” nacionales:

- Destino, distribución y comportamiento de contaminantes (36% AI y 47% AN).
- Métodos analíticos (32% AI y 15% AN).
- Calidad medioambiental y análisis de riesgos (32% AI y 15% AN).
- Ensayos biológicos de toxicidad (10% AI y 3% AN).
- Gestión de sedimentos y material dragado (3% AI y 0% AN).

- Caracterización Geoquímica y dinámica sedimentaria (0% AI y 11% AN).

Este organismo también se ha encargado de hacer un análisis estadístico del número de publicaciones nacionales e internacionales en relación al tipo de contaminante presente. Los resultados se muestran en la figura 1.2. Como cabría esperar, la mayor parte de las publicaciones se centran en dos de los contaminantes más frecuentes en los sedimentos dragados: los metales pesados y los compuestos orgánicos.

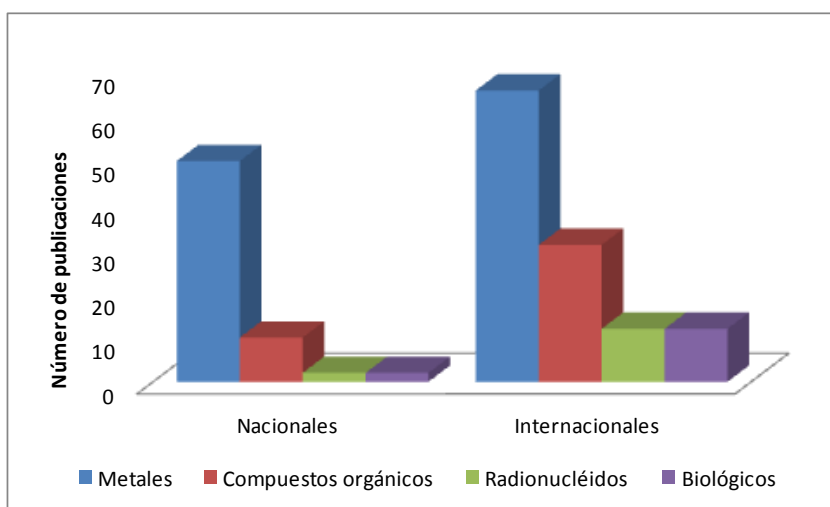


Figura 1.2. Número de publicaciones en relación con el tipo de contaminante.

De acuerdo con los datos proporcionados por INTERSED no se encuentran artículos referentes a técnicas de tratamiento, remediación o descontaminación suficientes como para ser mencionados en los temas de investigación actuales. Ello da cuenta de la laguna actual existente en cuanto a investigación en técnicas de descontaminación. Si a ello sumamos la reciente aprobación de la Directiva marco sobre la estrategia marina, así como lo estrecho de los límites temporales que marca hasta el logro del buen estado medioambiental de las aguas, implica la necesidad de un cambio en la gestión de los sedimentos dragados. Por una parte se busca una disminución de los vertidos al mar, pero por otra, en virtud de una mayor sensibilidad medioambiental global, también su depósito y confinamiento, con la necesidad del desarrollo de técnicas de descontaminación para su aprovechamiento en condiciones seguras. De entre todas las técnicas de tratamiento existentes, las técnicas electrocinéticas son las que tienen mayor potencial debido, en gran parte, a su que son capaces de eliminar contaminantes de diferente naturaleza y a que son adecuadas para materiales poco permeables y heterogéneos.

1.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO

En el contexto de este trabajo, los métodos electroquímicos se basan en la aplicación de una diferencia de potencial de baja intensidad directamente sobre el material poroso contaminado. Al aplicar una corriente continua entre dos puntos de un suelo o sedimento, dada la naturaleza conductora de estas matrices, las especies cargadas que confinan responden como si estuvieran en disolución, dirigiéndose, en función de su movilidad y de la fuerza del campo eléctrico aplicado, hacia el electrodo de carga contraria a la suya propia. Este fenómeno se llama **electromigración** (aceleración y direccionamiento de los iones al aplicar un campo eléctrico).

Por otra parte, cuando dos fases de diferente naturaleza se ponen en contacto se establece entre ellas una diferencia de potencial. Un líquido adyacente a un sólido tendrá una carga superficial neta de signo opuesto a la de la superficie. Algunos de los iones del líquido estarán fuertemente unidos a la superficie del sólido, en cambio, los iones y el líquido externo podrán ser desplazados a causa del campo eléctrico, dando lugar a un movimiento tangencial de una fase con respecto a la otra y a una serie de fenómenos denominados de forma genérica como “**fenómenos electrocinéticos**”. Estos fenómenos son: **electroósmosis, electroforesis, potencial de flujo y potencial de sedimentación** (*Hunter, 1981*).

En el caso de que la fase sólida permanezca constante y sea el líquido el que se mueve por la acción de un campo eléctrico aplicado, el fenómeno se denomina **electroósmosis**.

Cuando se aplica una diferencia de potencial a través de un tubo capilar lleno de una disolución electrolítica lo que cabría esperar es que a través de dicho capilar fluya una corriente eléctrica de acuerdo con la ley de Ohm. Sin embargo, en la práctica lo que se observa es que también fluye la disolución produciéndose un fenómeno de electroósmosis. La diferencia de potencial aplicada produce un movimiento en el líquido que normalmente se asociaría a una diferencia de presión. La velocidad de flujo del electrolito (V), no sólo depende de un gradiente de presión (ΔP), sino también de un campo eléctrico (X).

$$V = a_1 \Delta P + a_2 X \quad (1)$$

Si la fuerza ejercida por la presión es nula ($\Delta P = 0$), se seguirán cumpliendo las igualdades:

$$V = a_2 X \quad (2)$$

$$\frac{V}{X} = a_2 \quad (3)$$

Donde el coeficiente a_2 describe la velocidad de flujo electroosmótico (EOF) por unidad de gradiente de potencial, es decir, la movilidad electroosmótica.

El fenómeno de la electroósmosis fue observado por primera vez en 1809 por Reuss cuando aplicó una corriente continua a una mezcla formada por arcilla y agua. Observó un desplazamiento de agua por el capilar en dirección al cátodo, que cesó al detenerse la corriente aplicada. Fue Helmholtz, en 1879, quien trató dicho fenómeno analíticamente y estableció las bases matemáticas. Smoluchowski modificó el teorema de Helmholtz para introducir la velocidad electroforética en 1914, dando lugar a la denominada teoría de Helmholtz-Smoluchowski. En la actualidad se considera que la mayoría de las propiedades de los sistemas dispersos vienen determinadas por la carga superficial del material, por las características del medio acuoso y por el tamaño de las partículas en suspensión.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente se puede pensar que si un campo eléctrico X produce un movimiento en el líquido, que normalmente se consigue con una diferencia de presión, entonces una diferencia de presión también producirá una corriente eléctrica.

Este fenómeno se puede expresar en forma de ecuación siguiendo la misma idea que para la electroósmosis:

$$i = a_3 \Delta P + a_4 X \quad (4)$$

Si la fuerza ejercida por la presión es nula ($\Delta P = 0$):

$$i = a_3 P \quad (5)$$

$$\frac{i}{\Delta P} = a_3 \quad (6)$$

La constante a_3 corresponde a la densidad de corriente debida al flujo.

Es decir, la aplicación de una diferencia de presión origina una diferencia de potencial y el correspondiente campo eléctrico. Este fenómeno es el llamado **potencial de flujo**

Cuando las partículas cargadas sedimentan por acción de la gravedad tiene lugar un flujo continuo de iones. Estos iones fluirán alrededor de la partícula desde la parte inferior de ésta volviendo al seno de la disolución por la parte superior de la partícula.

El efecto resultante es que las partículas que sedimentan originan una corriente en una dirección, mientras que los iones de la disolución fluyen en sentido contrario. Este movimiento de las partículas por acción de la gravedad origina una diferencia de potencial que se conoce como **potencial de sedimentación**.

En el caso de que se muevan las partículas en el seno del fluido el fenómeno se denomina **electroforesis**. La fase sólida debe ser lo suficientemente grande como para que la interfase formada pueda tener una doble capa.

Para caracterizar la magnitud de los fenómenos electrocinéticos se utiliza un parámetro denominado **potencial zeta**.

1.2.1 POTENCIAL ZETA

Es el potencial existente en el plano de deslizamiento entre la superficie cargada y la disolución de electrolito, o más concretamente es la diferencia de potencial que existe entre la superficie de separación de las partes fija y móvil y el seno del líquido.

La mayoría de los sólidos adquieren una carga eléctrica superficial cuando se dispersan en un disolvente polar, en particular, en una disolución de electrolito.

Los posibles mecanismos por los que se puede generar dicha carga son:

- Disolución de algunos iones presentes en la superficie del sólido.
- Disociación o ionización de grupos superficiales.
- Adsorción específica de iones presentes en la disolución.
- Sustitución de iones en la red cristalina.

La superficie del sólido presentará un exceso de carga por unidad de área, que deberá estar compensada por otra carga equivalente pero de signo contrario en la fase acuosa en torno a la partícula sólida de tal forma que se mantenga la electroneutralidad del sistema. Ambas distribuciones de carga constituyen la llamada **doble capa eléctrica**. El

término “doble capa” suele utilizarse para describir la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito. La doble capa es una consecuencia general del contacto entre dos fases en un límite.

Generalmente las partículas que conforman la superficie de los sedimentos o suelos tienen carga negativa. Una representación esquemática de este tipo de partículas y de las interacciones que establece con los demás componentes del sistema puede verse en la figura 1.4.

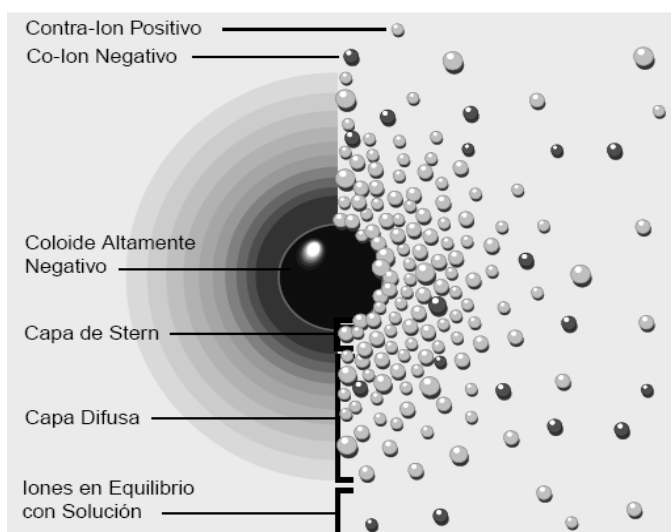


Figura 1.4. Distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide (*Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes, Zeta-Meter Inc.*)

Considerando la interfase sólido-disolución representada en la figura 1.4, la atracción de una partícula negativa hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide, esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern*.

A medida que nos alejamos de la capa de Stern entramos en una región ocupada en su mayoría por iones solvatados, el lugar geométrico de los centros de estos iones solvatados recibe el nombre de plano exterior de Helmholtz. A pesar de la presencia de estos iones solvatados existen algunas especies que encuentran el camino para aproximarse a la partícula sólida, esta aproximación será posible en iones que carecen de una capa de solvatación, como sucede con la mayoría de los aniones y cationes grandes. El lugar geométrico de los centros de estos iones capaces de aproximarse a la partícula negativa recibe el nombre de plano interior de Helmholtz.

La distribución del potencial eléctrico superficial puede verse en la figura 1.5.

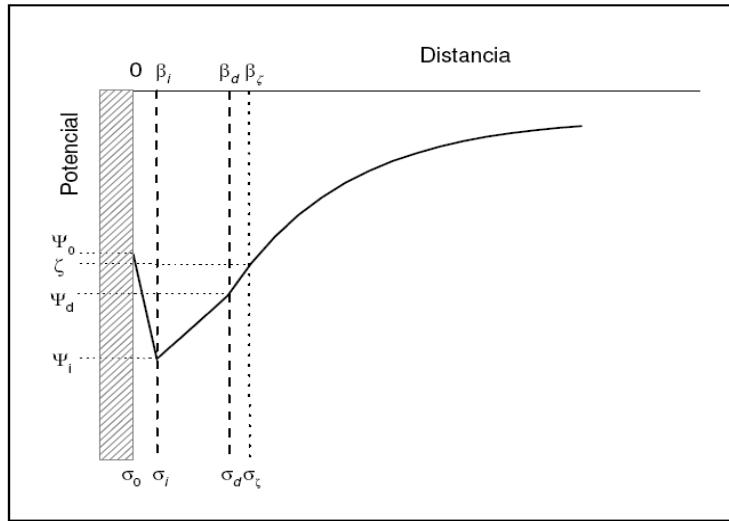


Figura 1.5. Distribución de potencial en una interfase cargada negativamente (*Linares, 2007*).

La capa de Stern corresponde a la distribución volumétrica de carga que se extiende desde $x = 0$ hasta $x = \beta_d$.

($x = \beta_d$) es el plano exterior de Helmholtz.

($x = \beta_i$) es el plano interior de Helmholtz.

A partir del plano $x = \beta_d$ se localizan los iones que sólo poseen interacciones electrostáticas con la superficie y además están sujetos a colisiones con las moléculas del disolvente formando la denominada capa difusa.

La distribución iónica en esta capa difusa viene determinada por el equilibrio entre el flujo difusivo y el eléctrico para cada tipo de ión. La capa difusa puede describirse matemáticamente asumiendo que en el equilibrio el potencial electroquímico de los iones es constante, es decir, las fuerzas eléctricas y el flujo difusivo se compensan:

$$\text{div } \mu_i = -z_i e \text{ div } \psi \quad (9)$$

Donde μ_i es el potencial químico y z_i es la valencia del ión. Esta ecuación puede ser escrita de la forma:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = -z_i e \frac{d\Psi}{dx} \quad (10)$$

Utilizando la expresión del potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln n_i \quad (11)$$

Donde n_i es el número de iones i por unidad de volumen

$$\frac{d \ln n_i}{dx} = \frac{1}{n_i} \frac{dn_i}{dx} = -\frac{z_i e}{kT} \frac{d\Psi}{dx} \quad (12)$$

La integración de la ecuación (12) bajo la condición $n_i = n_i^0$ y $\Psi = 0$ da lugar a la distribución de Boltzmann:

$$n_i = n_i^0 \exp(-z_i e \Psi / kT) \quad (13)$$

A través de la ecuación de Poisson se obtiene la relación entre el potencial y las concentraciones iónicas:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi}{D} \sum n_i^0 z_i e \exp(-z_i e \Psi / kT) \quad (14)$$

Esta es una ecuación diferencial no lineal que se va a resolver de forma aproximada suponiendo Ψ pequeña ($z_i e \Psi \ll kT$). El resultado es el siguiente:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon} \left[\sum z_i e n_i^0 - \sum z_i^2 e^2 n_i^0 \Psi / kT \right] \quad (15)$$

El primer término del corchete se hace 0 por lo que la ecuación resultante es:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = k^2 \Psi \quad (16)$$

Donde

$$k = \left(\frac{e^2 \sum n_i^0 z_i^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (17)$$

El valor de k es una medida del espesor de la capa difusa y depende principalmente de la concentración del electrolito (n_i^0).

De acuerdo con la **teoría de Helmholtz-Smoluchowski**, comentada anteriormente, la velocidad del EOF (v_{eo}) es directamente proporcional al potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern, es decir al potencial zeta (ζ), a través de la ecuación:

$$v_{eo} = -\frac{D\zeta}{\eta} E_z \quad (18)$$

Donde D es la constante dieléctrica del medio, η es la viscosidad y E_z es el voltaje aplicado (*Hunter, 1981*).

Por tanto, variaciones en el potencial zeta y en el voltaje aplicado influirán directamente en la duración del proceso de descontaminación electrocinética del material. Esto nos lleva a la conclusión de que un conocimiento de los procesos que ocurren en la interfase sólido-líquido-contaminante y un estudio de los factores que afectan al potencial zeta, así como el estudio de los electrolitos que aumenten su valor absoluto, y por tanto, la cantidad de líquido que se drena por acción del campo eléctrico, es necesario para conseguir buenos resultados en la descontaminación de cualquier material poroso por medio de técnicas electroquímicas.

Se han llevado a cabo numerosos experimentos para determinar el potencial zeta en distintos materiales mediante distintas técnicas, fundamentalmente basadas en medidas de micro-electroforesis (*Nägele 1985-1986-1987-1989*) y mediante otro tipo de técnicas como la acustoforesis (*Flatt et al. 2002*). Recientemente se han realizado trabajos en los que se comparan los valores de potencial zeta mediante micro-electroforesis y medidas de EOF (*Castellote et al. 2010, Kim y Kim, 2001, Kaya y Yukselen, 2005, Rozas y Castellote, 2012*). En estos trabajos se ha observado que, en función de la técnica utilizada, los valores obtenidos difieren bastante, no solo en valor absoluto, sino en muchos de los casos en el signo del mismo afectando al signo de la doble capa eléctrica y al sentido del EOF.

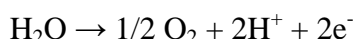
Además de la electromigración, electroósmosis y electroforesis es necesario considerar los demás fenómenos que tienen lugar al aplicar un campo eléctrico, estos fenómenos son:

- **Reacciones en los electrodos.**

Tienen lugar para mantener la electroneutralidad del sistema. Si el ánodo es un metal poco noble, (por ejemplo Fe), se oxida, dando lugar a sus especies en disolución según la ecuación:

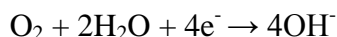
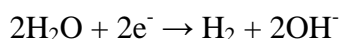
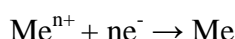


Si, por el contrario, es un metal noble, se produce la oxidación de especies presentes en el electrolito, por ejemplo la formación de Cl_2 , o la hidrólisis del agua.



Se genera un frente ácido en el ánodo que se desplaza hacia el electrodo negativo.

En el cátodo se lleva a cabo la reducción de sus propios óxidos, de especies presentes en el electrolito (oxígeno) o la hidrólisis del agua, originando iones OH^{-} .



Como consecuencia se produce un aumento de pH cerca del cátodo.

- **Efecto Joule.**

Es el aumento de temperatura debido al paso de corriente eléctrica a través de un conductor. En términos de intensidad de corriente se expresa mediante la ecuación 7 y en términos de voltaje mediante la ecuación 8:

$$Q = I^2 R t \quad (7)$$

$$Q = \frac{V^2}{R} t \quad (8)$$

Q es el calor generado por el paso de una corriente eléctrica de intensidad I a través de un conductor de resistencia R . Cuando la intensidad de corriente, la resistencia y el tiempo se expresan en amperios, ohmios y segundos respectivamente las unidades de Q son los Julios.

Un aumento de temperatura debido al efecto Joule ocasiona un descenso en la viscosidad del fluido que ocupa los poros del sedimento, esto supondría un descenso en la velocidad del EOF. Un exceso de corriente eléctrica en el sistema ocasionaría que las moléculas de agua se dissociaran en H^+ y OH^- . Los aniones hidroxilo podrían frenar el proceso de migración de los contaminantes catiónicos presentes en el sistema al formarse precipitados metálicos.

Estos procesos se representan esquemáticamente en la figura 1.3.

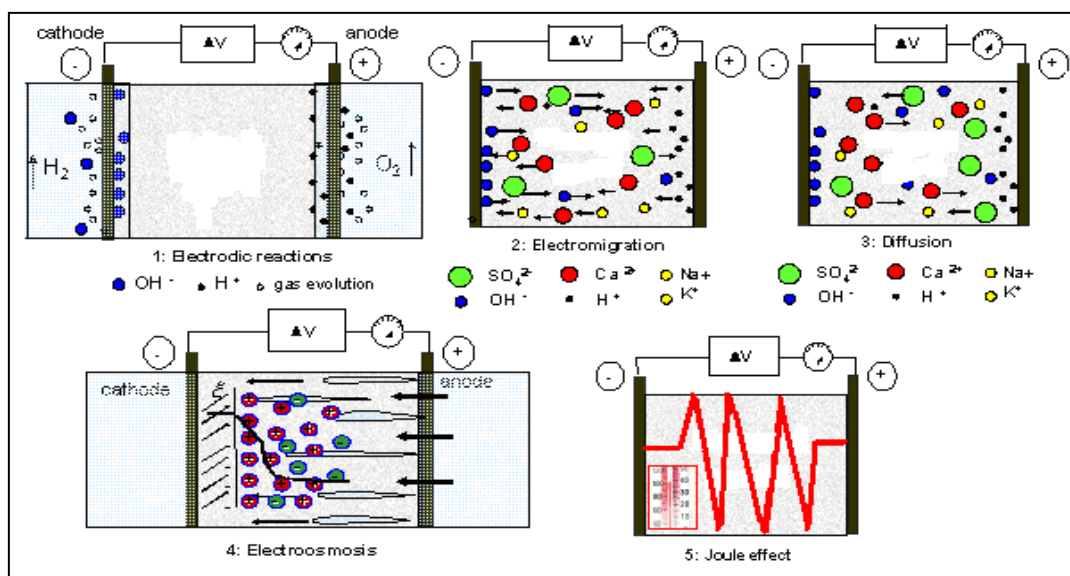


Figura 1.3. Esquema de los procesos que tienen lugar al aplicar un campo eléctrico a un material poroso.

La difusión es un fenómeno que tiene lugar cuando los compuestos que atraviesan el material presentan diferentes concentraciones. Teniendo en cuenta que al aplicar el campo eléctrico directamente sobre el material poroso la concentración de las especies cambia continuamente tanto en la fase acuosa de los poros del material como en las disoluciones situadas en los compartimentos de la celda, podría suponerse que el fenómeno de la difusión tiene lugar de forma simultánea a la electromigración. El resultado final dependerá de la importancia relativa de ambos fenómenos, sin embargo, desde un punto de vista práctico, el fenómeno de la difusión resulta despreciable en la mayoría de los casos.

1.2.2 USO DE LA ELECTROQUÍMICA COMO TÉCNICA DE DESCONTAMINACIÓN

De entre todas las técnicas de descontaminación existentes, las electroquímicas presentan un gran potencial para eliminar los contaminantes de zonas poco permeables y heterogéneas, además de ser capaces de tratar contaminantes de diferente naturaleza.

Con el objetivo de estudiar la tendencia actual, dentro de la comunidad científica, de la electrocinética como método de tratamiento de suelos y sedimentos contaminados se ha realizado una revisión de los artículos científicos publicados desde el año 2000 hasta la actualidad. Como complemento, esta búsqueda se ha extendido a los materiales de construcción debido a que existe constancia de la viabilidad de esta técnica para la eliminación de contaminantes, especialmente inorgánicos, en estas matrices (*Castellote et al.*, 2002-2010, *Popov et al.*, 2006-2007-2008).

En esta revisión bibliográfica los resultados se han obtenido a través de la herramienta de búsqueda **SCOPUS**, elegida debido a que dispone de la base de datos más amplia en relación con publicaciones científicas de cualquier tipo. La búsqueda mediante esta herramienta puede hacerse por título de la publicación, autor, palabras claves, etc. En este caso se ha elegido la búsqueda por palabra clave, para lo cual se han identificado: **remediation-soils / remediation-sediments / decontamination-soils / decontamination-sediments / remediation-construction materials / decontamination-construction materials**.

En la figura 1.6 se puede ver el número de publicaciones por año en referencia a cada uno de los temas buscados.

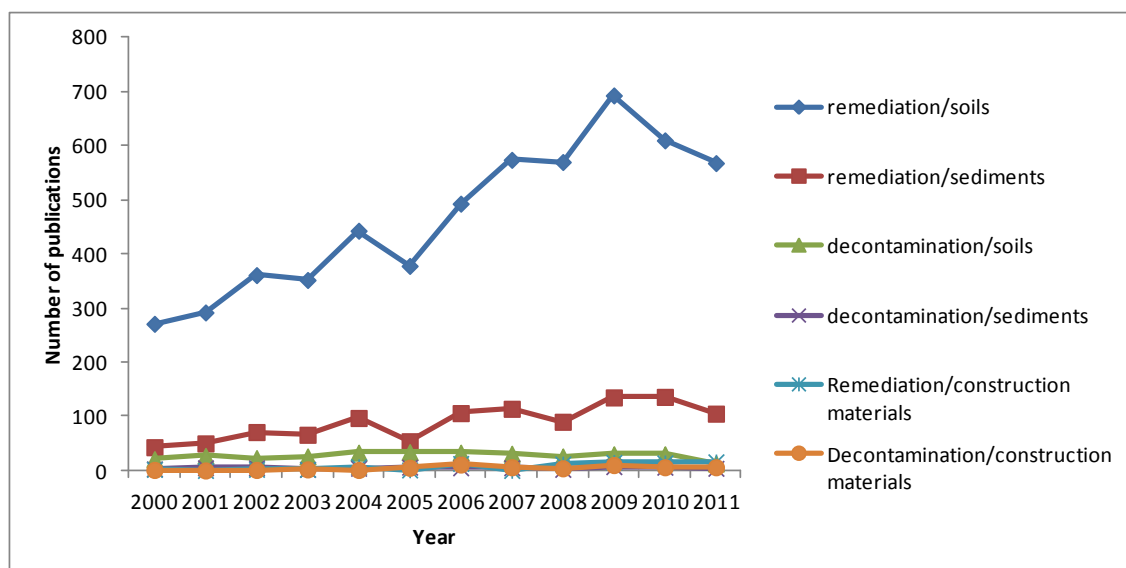


Figura 1.6. Número estimado de publicaciones en función de las palabras clave establecidas

En esta figura se puede ver claramente que el tratamiento de suelos contaminados es el tema que despierta mayor interés en la comunidad científica, creciendo progresivamente desde el año 2000 hasta la fecha, con un máximo en el año 2009. El número total de artículos para cada una de las categorías puede verse en la tabla 1.2.

Palabras clave		Número de publicaciones	Total
soils	remediation	5605	5932
	decontamination	327	
sediments	remediation	1067	1121
	decontamination	54	
construction materials	remediation	84	137
	decontamination	53	

Tabla 1.2. Número total de publicaciones desde el año 2000.

Existen diferentes técnicas de descontaminación que se van a diferenciar en función de principios fisicoquímicos, térmicos y biológicos. Como se ha señalado anteriormente la electroquímica aparece como una de las más prometedoras tecnologías para el tratamiento de estos sitios contaminados, por ello esta revisión se ha centrado en la búsqueda de publicaciones en las que estos temas se traten desde el punto de vista de la electroquímica como la técnica elegida para descontaminar, seleccionándose como palabras clave para la búsqueda **electrokinetic** y **electric field**. Los resultados de esta revisión bibliográfica pueden verse en las figuras 1.7 a y b.

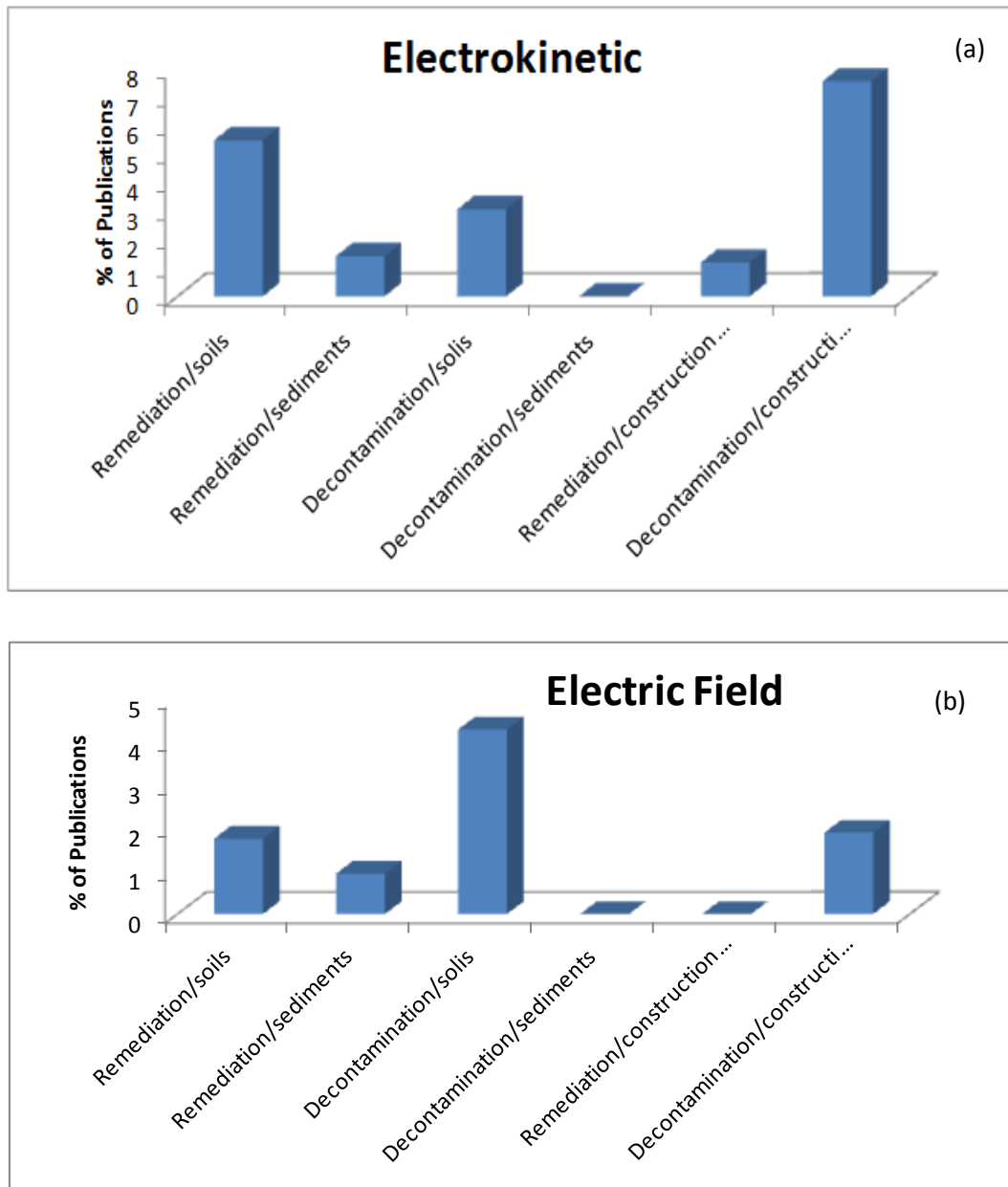


Figura 1.7. Porcentaje de publicaciones en las que aparecen las palabras electrokinetic y electric field.

La evolución de estas publicaciones a lo largo de los años puede verse en las figuras 1.8 a y b.

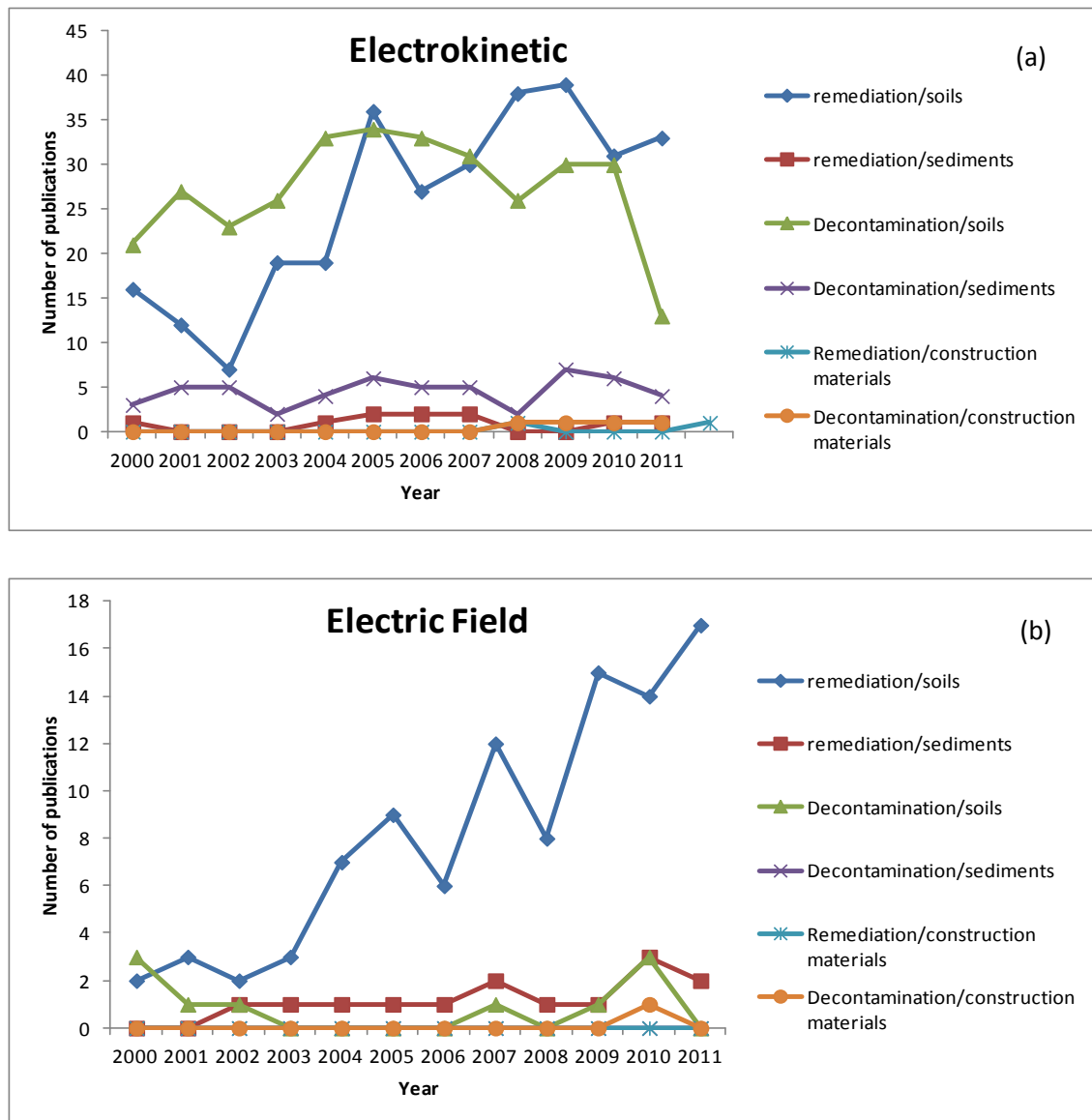


Figura 1.8. Evolución de los artículos que contienen electrokinetic y electric field como palabra clave.

El número total de artículos de ambas categorías puede verse en la tabla 1.3.

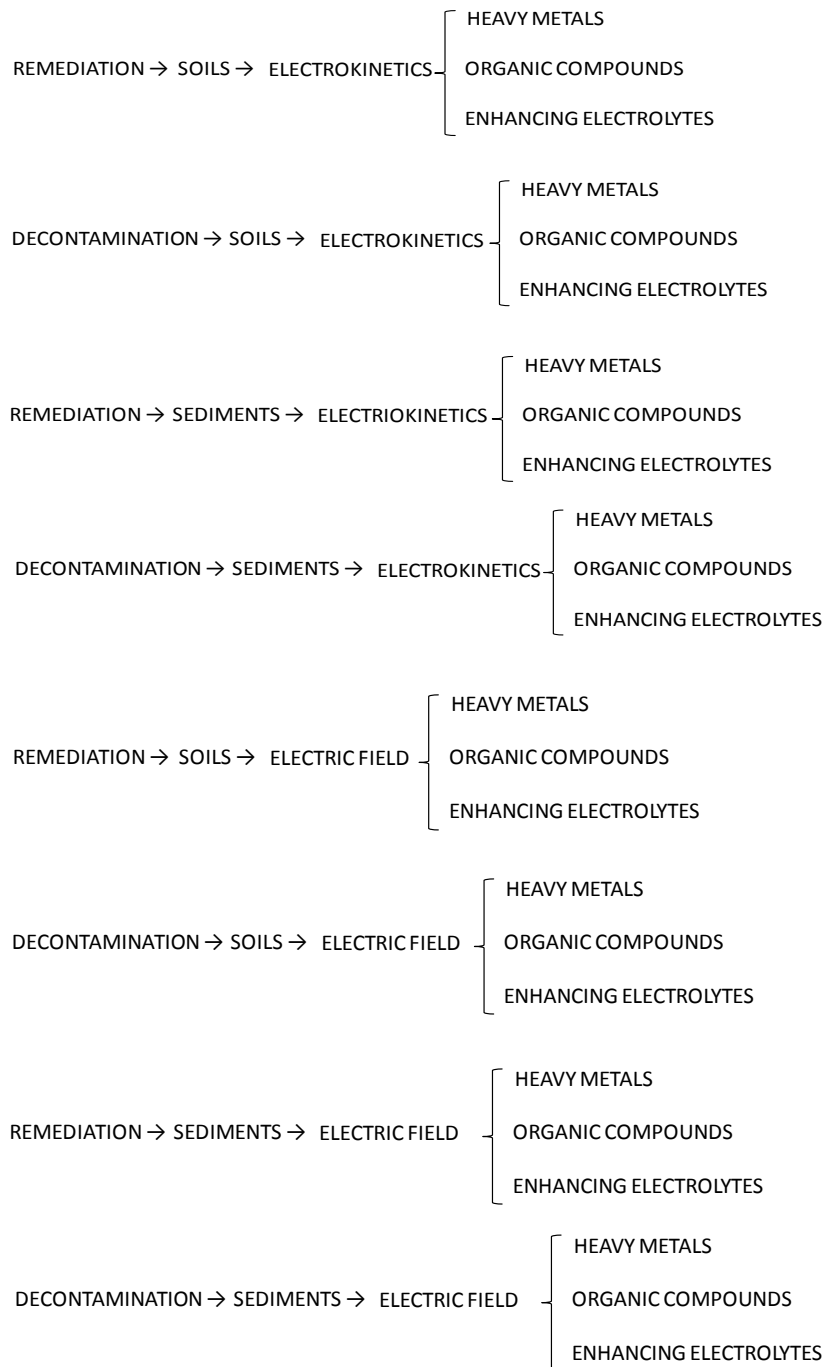
Palabras clave		Número de publicaciones	Total
Remediation/soils	electrokinetic	307	405
	electric field	98	
Remediation/sediments	electrokinetic	10	24
	electric field	14	
Decontamination/soils	electrokinetic	15	15
	electric field	0	
Decontamination/sediments	electrokinetic	0	0
	electric field	0	
Remediation/construction materials	electrokinetic	1	1
	electric field	0	
Decontamination/construction materials	electrokinetic	4	5
	electric field	1	

Tabla 1.3. Número total de publicaciones con las palabras clave: electrokinetic y electric field.

Debido a que las principales fuentes de contaminación son de naturaleza orgánica e inorgánica, siendo los metales pesados los más estudiados, también se han seleccionado como palabras clave **heavy metals and organic compounds**.

La duración de los tratamientos es crucial desde el punto de vista económico, interesando reducirla lo máximo posible. El tiempo de tratamiento puede disminuirse considerablemente mediante el uso de agentes capaces de aumentar la magnitud de los fenómenos electrocinéticos. En este sentido, **enhancing solutions** aparece como otra palabra clave importante en esta búsqueda.

A modo de resumen, las búsquedas realizadas en esta revisión de artículos científicos se esquematizan a continuación:



La evolución en el número de artículos en los que se tratan metales pesados puede verse en las figuras 1.9 a y b.

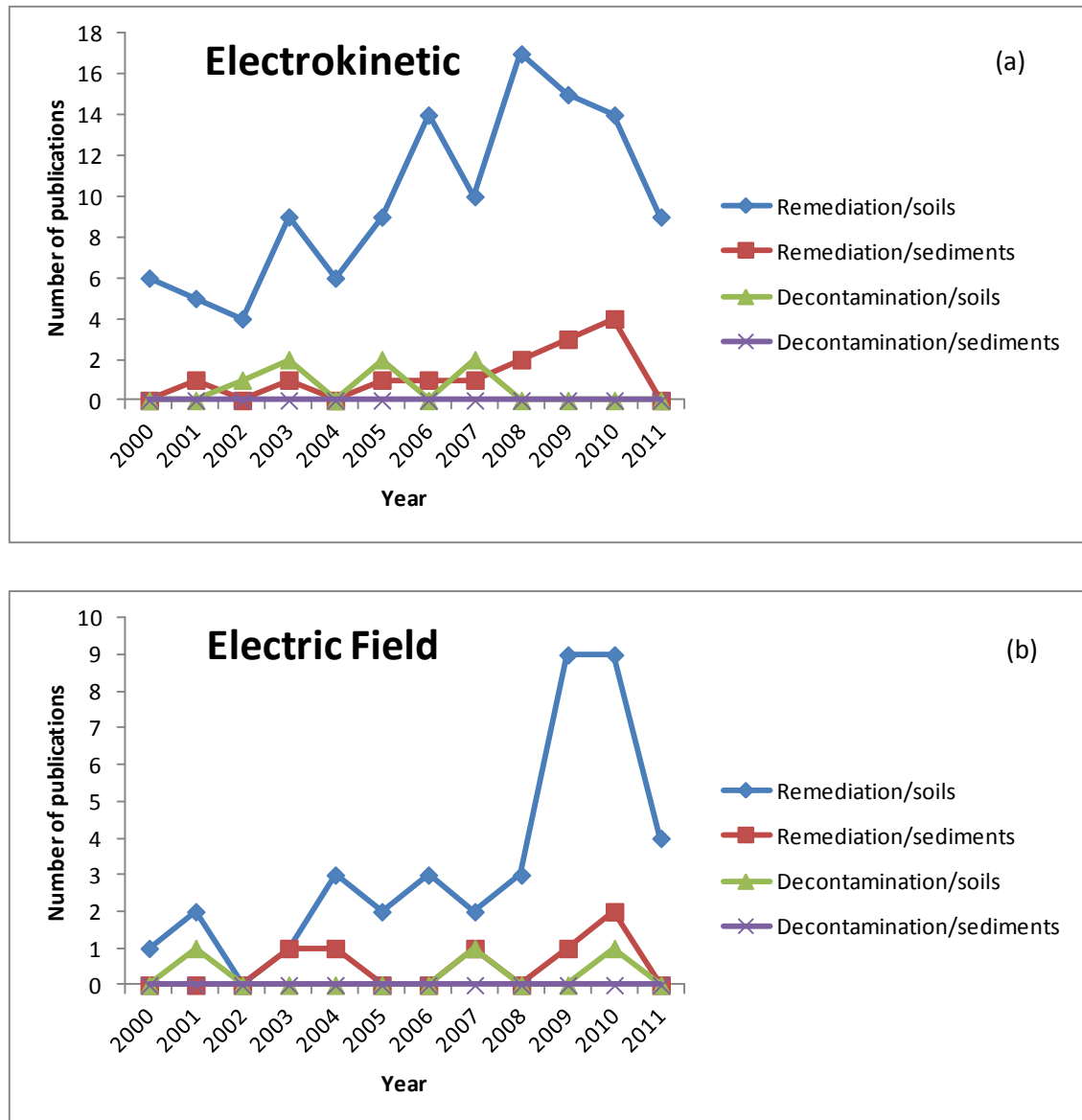


Figura 1.9. Evolución de las publicaciones relacionadas con metales pesados.

El mismo procedimiento se ha seguido en el caso de los compuestos orgánicos (figuras 1.10 a y b)

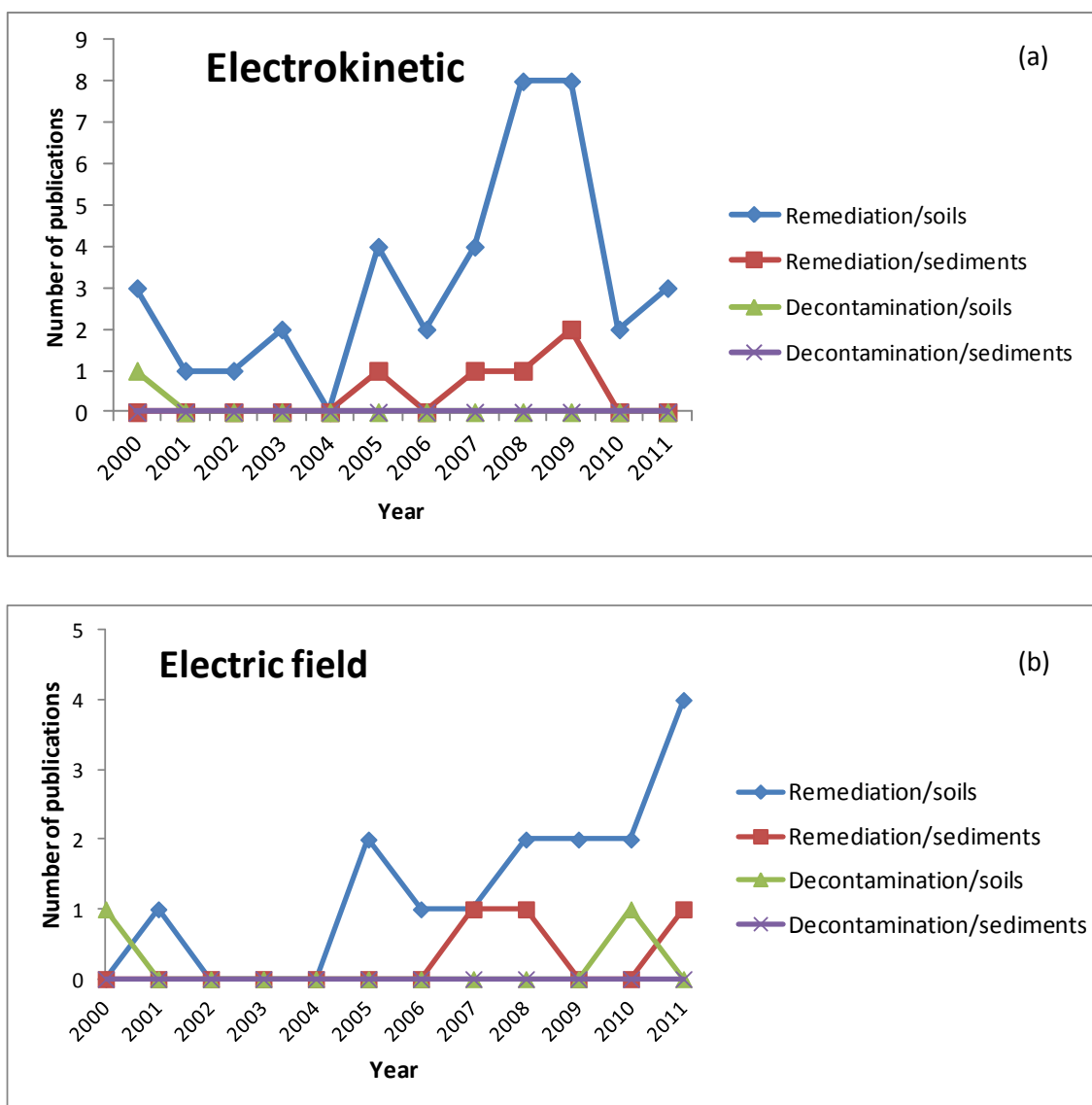
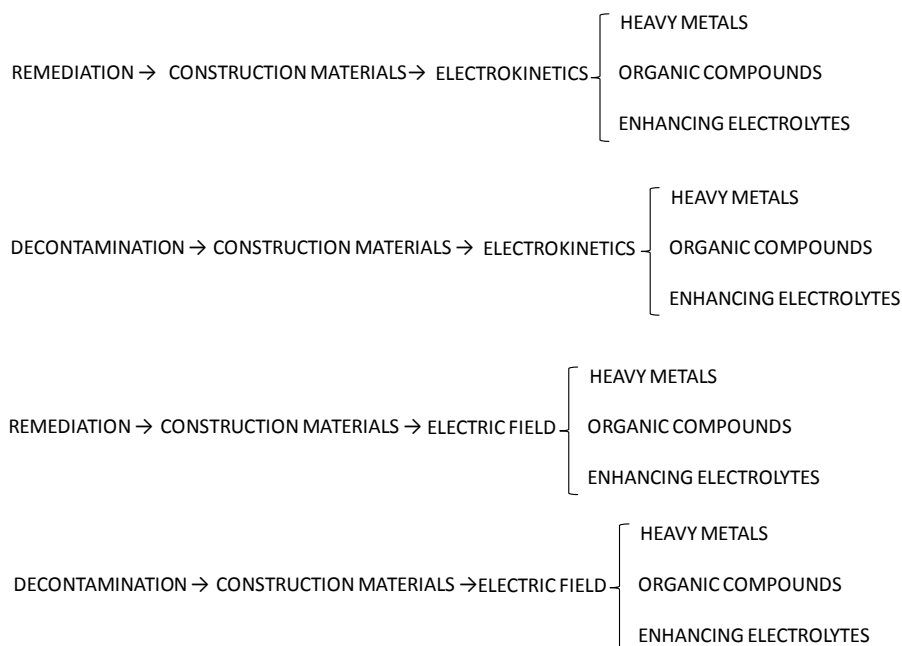


Figura 1.10. Evolución de las publicaciones relacionadas con compuestos orgánicos

En función de los resultados obtenidos, se puede decir que la mayoría de las publicaciones se centran en la presencia de metales pesados, como es de esperar, ya que el uso de la tecnología electrocinética en el caso de los compuestos orgánicos está mucho más limitada debido a su baja solubilidad en agua, además, los contaminantes orgánicos no son iónicos, por lo tanto, no presentan movilidad bajo la acción de un campo eléctrico. Para tratar contaminantes orgánicos es frecuente el uso de surfactantes, por ello se ha añadido una nueva palabra clave a la búsqueda: **remediation / soils / electrokinetic / organic compounds / surfactants**. Solo se ha encontrado un artículo relacionado con el uso de surfactantes en el año 2009.

El mismo procedimiento de búsqueda se ha seguido para el caso de los materiales de construcción:



El número de artículos publicados es significativamente más bajo que en los casos anteriores. Desde el año 2000 solo se han encontrado 4 publicaciones al buscar las palabras clave: decontamination, construction materials and electrokinetic, en los años 2008, 2009, 2010 y 2011. Esta búsqueda también se ha llevado a cabo reemplazando electrokinetic por electric field obteniéndose resultados muy parecidos. Tres de estos artículos tratan de la eliminación de metales pesados, y dos de ellos del uso de electrolitos potenciadores de los fenómenos electrocinéticos, en los años 2010 y 2011.

Las conclusiones que pueden extraerse de este análisis bibliográfico son:

- El número de artículos publicados sobre suelos es mucho más elevado que en los demás casos. Es también necesario señalar el interés creciente que existe en este tema.
- El porcentaje de publicaciones relacionadas con electrokinetic y electric field es relativamente bajo para todas las categorías, identificándose un interés creciente únicamente en el caso de los suelos contaminados.
- Las investigaciones se han centrado en la descontaminación de metales pesados en lugar de en el tratamiento de los compuestos orgánicos.

- El número de publicaciones relacionadas con la aplicación de campos eléctricos a los materiales de construcción es bastante más bajo que los relacionados con su aplicación a los suelos o sedimentos.

El elevado número de publicaciones encontradas, sobre todo en relación a los suelos contaminados, es un indicador de la creciente importancia que despierta tecnología como técnica de remediación. Esta tendencia no parece haberse extendido al resto de materiales, por lo que en el campo de sedimentos dragados, tanto para contaminantes inorgánicos, como para orgánicos, quedan muchos aspectos clave por resolver.

1.2.2.1 Contaminantes inorgánicos (metales pesados)

La mayor parte de las investigaciones llevadas a cabo con contaminantes inorgánicos se han centrado en los metales pesados, probablemente por ser una de las principales fuentes de contaminación de los suelos y sedimentos. En menor medida se han llevado a cabo trabajos en los que se intenta eliminar compuestos de naturaleza radiactiva y aniones como el nitrato y el fluoruro.

El movimiento de metales pesados en un sedimento bajo la acción de un campo eléctrico fue estudiado por primera vez en 1980 (*Segall et al*) por investigadores que intentaron eliminar el agua de un vertedero de material dragado con el fin de aumentar la capacidad de dicho vertedero. En las muestras líquidas que obtuvieron detectaron la presencia de metales pesados, esto animó a otros grupos investigadores a aplicar campos eléctricos para eliminar esos metales del suelo. La mayor parte de los artículos publicados a finales de los 80 y principios de los 90 fueron escritos por equipos de investigación de Geokinetics (*Lageman, 1989*), Louisiana State University (*Acar et al., 1990*), Lehigh University (*Pamucku, Kang y Fang, 1990*) y del Massachusetts Institute of Technology (*Probstein y Renaud, 1987*).

En estas investigaciones se pudo comprobar que los metales pesados se adsorbían fuertemente a las partículas de un material poroso, por lo que era necesario conocer un poco más en detalle los diferentes factores que intervenían en el proceso de descontaminación. Se demostró que para eliminar con éxito los metales pesados mediante campos eléctricos era necesario que se encontraran en disolución, siendo así posible su transporte por electromigración o a causa del EOF (*Ribeiro y Mexia, 1997*). Para conseguir desorber los metales pesados puede aprovecharse el frente ácido que se

genera en el ánodo debido a las reacciones electródicas anteriormente comentadas. En ocasiones, este frente ácido no es suficientemente fuerte para movilizarlos por lo que muchos investigadores trataron de introducir algunas mejoras como por ejemplo disoluciones capaces de formar complejos con los metales pesados (*Page and Page, 2002*). En general, el uso de agentes potenciadores de los fenómenos electrocinéticos es necesario, sobre todo en sedimentos de naturaleza calcárea dada su elevada capacidad buffer o cuando se quieren tratar compuestos de baja movilidad como por ejemplo el Cr (III). Estos agentes también son necesarios cuando el material a tratar esté contaminado con mezcla de metales pesados o con metales y compuestos de otra naturaleza. La electrocinética como herramienta de descontaminación de metales pesados ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, no existen muchos trabajos que estudien la movilidad simultánea de un elevado número de metales en un mismo ensayo. Como se ha señalado anteriormente, debido a las actividades industriales, en la mayor parte de los emplazamientos contaminados estarán presentes un elevado número de metales pesados. Teniendo en cuenta la heterogeneidad de esta contaminación, será necesario estudiar las interacciones que se establecen entre los diferentes cationes y con el propio material a descontaminar. Estas interacciones influirán en gran medida a la hora de elegir las condiciones óptimas de ensayo.

Las actividades industriales dedicadas al procesamiento de residuos nucleares y a la producción de energía atómica son una potencial fuente de contaminación, liberando al medio isótopos como ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{106}Ru , ^{144}Ce , ^{137}Cs , $^{238,239,240}\text{Pu}$, etc. Estos compuestos se acumularán en las capas superficiales de los suelos o sedimentos cercanos a estos emplazamientos, siendo necesario proceder a su descontaminación. La electrocinética puede ser usada para prevenir que los contaminantes se difundan por el medioambiente y también para eliminarlos.

Nitratos y fluoruros no presentan una toxicidad tan elevada como algunos metales pesados, tampoco suponen problemas tan graves como los ocasionados por los isótopos radiactivos, sin embargo, afectan en gran medida a las actividades relacionadas con la agricultura, por lo tanto directamente a la salud de las personas. El tratamiento electroquímico de estos aniones no ha despertado tanto interés en la comunidad científica como, por ejemplo, los metales pesados o los cloruros en materiales de construcción, existiendo muy pocas publicaciones al respecto. A pesar de ello, la

electrocinética ha resultado ser una técnica eficaz, aunque necesite ser estudiada más en profundidad.

1.2.2.2 Contaminantes orgánicos

Anteriormente se ha comentado que la eliminación de metales pesados de matrices porosas mediante campos eléctricos ha sido ampliamente estudiada durante los últimos años. Sin embargo, cuando la contaminación es de naturaleza orgánica la solubilidad en agua disminuye mientras que la tendencia del contaminante a adsorberse sobre el sedimento aumenta. En un principio, esto hizo considerar a esta tecnología inviable para los compuestos orgánicos (*Acar et al.*, 1995; *Virkutyte et al.* 2002).

La mayoría de los contaminantes orgánicos no son iónicos, por lo tanto no presentan movilidad bajo un campo eléctrico (*Karagunduz et al.* 2007). Siguiendo los mismos principios básicos establecidos para la contaminación por metales pesados, la eficacia del proceso aumenta cuando aumenta la solubilidad de los contaminantes orgánicos en agua. Podría pensarse en utilizar disoluciones similares a las que mejoraban la extracción de metales pesados, pero en el caso de los compuestos orgánicos no han demostrado tanta eficacia. Para tratar la contaminación orgánica se utilizan unos compuestos denominados surfactantes, ya sea de origen natural o sintético (*Mulligan et al.* 2001, *Chu y Kwan*, 2003, *Mulligan y Eftekhari*, 2003, *Fabbri et al.* 2009, *Mulligan*, 2009). Los surfactantes son compuestos que se acumulan en la interfase de un sistema heterogéneo reduciendo la tensión superficial. La actividad que presentan los surfactantes en las interfases proviene de su estructura anfifílica, lo que hace que sus moléculas presenten una parte soluble y otra insoluble. Así, en sistemas acuosos, un surfactante tiene una parte polar o iónica, hidrofílica y otra no polar, hidrofóbica. Cuando se pone una pequeña cantidad de surfactante en contacto con el agua la parte hidrofílica tiende a situarse hacia el interior de la superficie acuosa y la parte hidrofóbica hacia el exterior. Si la concentración del surfactante es lo suficientemente alta pueden formarse agregados moleculares llamados micelas. Estos compuestos son capaces de aumentar la solubilidad de los compuestos orgánicos bien mediante la disminución de la tensión superficial o bien mediante la inclusión del compuesto no iónico en las micelas (*Rosen*, 1978, *West y Harwell*, 1992).

En el caso de contaminación causada por compuestos orgánicos es frecuente intentar complementar la técnica junto a otras tecnologías como son la biodegradación (*Kim et*

al., 2005, *Niqui-Arroyo and Ortega-Calvo.*, 2006) y la oxidación química (*Kim et al.*, 2006; *Park et al.*, 2005). También es frecuente la aplicación de tratamientos térmicos a las zonas contaminadas con este tipo de compuestos.

1.2.2.3 Contaminantes inorgánicos y orgánicos (contaminación mixta)

Debido a que la mayor parte de las actividades industriales se localizan en zonas próximas a la costa no es raro encontrar sedimentos marinos fuertemente contaminados con metales pesados y compuestos orgánicos, sin embargo no existen tantos trabajos referentes al tratamiento electroquímico de la contaminación mixta como para cada uno de los contaminantes por separado (*Electorowicz et al.*, 1995, *Electorowicz y Hakimipour*, 2003a,b, *Reddy y Kumar*, 2002, *Khodadoust et al.*, 2004, *Reddy y Maturi*, 2005, *Maturi y Reddy*, 2006, 2006, *Reddy et al.*, 2006, *Reddy y Karri*, 2008a).

En casi todos los trabajos llevados a cabo, tanto en el laboratorio como “in situ”, los investigadores se encontraron con una serie de dificultades que complicaban en gran medida la eliminación del contaminante. Estas dificultades se deben principalmente a que es frecuente que el método empleado para un tipo contaminante resulte inútil o incluso inconveniente para otro. También puede darse el hecho de que algunos componentes del sedimento se comporten de diferente forma en presencia de ambos tipos de compuestos. La cantidad de materia orgánica presente en el sedimento juega un papel fundamental en la movilidad de los metales pesados. En ocasiones, la capacidad de adsorción de los metales pesados sobre la superficie del sedimento se ve afectada por la presencia de compuestos orgánicos. Las tecnologías que tratan suelos o sedimentos que presentan una contaminación mixta son muy limitadas y la descontaminación mediante campos eléctricos aparece como una alternativa respetuosa con el medio ambiente. La presencia de ambos tipos de contaminantes influye en la magnitud de los fenómenos electrocinéticos. Estos efectos negativos aumentan cuando se llevan a cabo tratamientos “in situ”. Varios estudios han demostrado la capacidad de la electrocinética de eliminar metales pesados y compuestos orgánicos de suelos o sedimentos (*Electorowicz y Hakimipour*, 2001 y 2003a), aunque no se conoce una metodología sistemática a aplicar en el diseño de tratamientos y es frecuente que para obtener buenos resultados sea necesario combinar la tecnología electroquímica con otras técnicas como por ejemplo la biorremediación.

1.2.2.4 Aplicaciones en el terreno.

La aplicación de campos eléctricos en el tratamiento de sedimentos contaminados ha sido ampliamente estudiada a escala de laboratorio (*Reddy et al, 1997, Chun y Kang, 1999, Ottosen et al, 2001, Reddy y Chimthamreddy, 2003, Zhou et al, 2005*), pero desafortunadamente los resultados obtenidos a escala de laboratorio no tienen siempre tanto éxito cuando se extrapolan al terreno. Esto puede deberse a las heterogeneidades de suelo, a un bajo porcentaje de humedad, al envejecimiento de los contaminantes pero, sobre todo, a la falta de experiencia a la hora de aplicar esta tecnología en el terreno (*Ottosen et al. 2002, Virkutyte et al. 2002*). Los primeros estudios fuera del laboratorio fueron llevados a cabo por la empresa Geokinetics (*Lageman, 1993*), aunque previamente se habían llevado a cabo trabajos en la Unión Soviética para concentrar metales y para llevar a cabo exploraciones de minerales en suelos profundos (*USEPA, 1997*). Estos primeros estudios se realizaron sin la adición de agentes potenciadores del fenómeno electrocinético en la eliminación de un amplio rango de metales entre los que se incluyen cobre, zinc, arsénico, cadmio, cromo, plomo y níquel de un suelo contaminado. Desde estos primeros estudios llevados a cabo la técnica ha evolucionado mucho para el tratamiento de la contaminación por metales pesados.

En cuanto a los compuestos orgánicos existen varios estudios que han demostrado la viabilidad de la técnica en campo abierto. En este apartado es necesario hablar de un proceso denominado LasagnaTM, llamado así por su configuración en capas, en el que se intercalan estratos de materia orgánica para absorber los contaminantes que se liberan del suelo y que migran por acción del campo eléctrico. A través de este método se han obtenido muy buenos rendimientos en la eliminación de disolventes clorados de suelos de baja permeabilidad (*Athmer, 2004 y Ho, 1995*)

Para conseguir buenos resultados en el tratamiento electroquímico in situ de suelos o sedimentos contaminados es necesario llevar a cabo un estudio exhaustivo del terreno, así como conocer con todo detalle la influencia de los diferentes factores que afectan al proceso. En este sentido surge la necesidad de la realización de ensayos previos a escala de laboratorio, que proporcionan información acerca de las interacciones material-contaminante, de la influencia de las diferentes disoluciones electrolíticas, de la influencia del pH, conductividad del medio, etc. Esto ha servido para desarrollar la idea del diseño de un dispositivo a mayor escala, capaz de tratar cantidades más grandes de

material que las que permiten los ensayos de laboratorio y así reproducir con más exactitud las condiciones experimentales que se van a encontrar en el terreno.

A través del buscador **ESPACENET** se han buscado patentes relacionadas con la descontaminación electroquímica de sedimentos o suelos. Las palabras clave utilizadas han sido “**electrokinetic remediation**” encontrándose 33 resultados, de estos 33 resultados hay 2 que están relacionados con el dispositivo a escala planta piloto: el primero tiene como nombre “**Device for soil restoration**”, patentado por Baltrenas Pranas y Greiciute Kristina en el año 2008, la segunda invención se llama “**Innovative electrokinetic system and method for remediation of heavy metal-contaminated soil**”, patentado por Chang Kwen-Sen en el año 2006. Ambas invenciones describen dispositivos ideados para eliminar contaminación de suelos, en el primero se describe una celda muy similar a las utilizadas comúnmente en los laboratorios, mientras que en el segundo sí se intenta diseñar un dispositivo capaz de tratar una cantidad mayor de material contaminado. También se ha realizado una búsqueda con las palabras clave “**electrokinetic decontamination**”, encontrándose 4 resultados, de los que ninguno hace referencia a un dispositivo portátil para realizar ensayos previos a la aplicación in situ del tratamiento electroquímico.

1.2.2.5 Aspectos económicos.

En general, el coste de un tratamiento electroquímico depende en gran medida de las características de la zona a tratar. Desde 1987 se han realizado más de 75 proyectos en los que se aplica esta tecnología en Europa, mientras que en EEUU el número de proyectos que se han llevado a cabo con éxito es significativamente menor. En la tabla 1.4 se resume los costes, en dólares, que conlleva la aplicación de la tecnología electrocinética en una instalación convencional para el tratamiento de la contaminación inorgánica y orgánica.

Tipo de contaminación	\$/m3	Media
Inorgánica	115-400	200
Orgánica	90-275	200

Tabla 1.4. Coste general del tratamiento electroquímico.

Todavía es frecuente encontrar reticencias a la hora de aplicar esta tecnología, aunque cada vez está siendo más aceptada por la comunidad científica lo que hace decrecer los costes que conlleva aplicarla.

En la tabla 1.5 se detallan los factores que influyen en el coste de esta tecnología en función del tipo de contaminante. Es necesario destacar que el factor más importante en el precio final es la dimensión del área a tratar. Las necesidades energéticas y de material están directamente relacionadas con las dimensiones del área a tratar. Una variable de gran importancia es la profundidad de la contaminación, a medida que ésta aumenta es más difícil movilizar los contaminantes por lo tanto el proceso se encarece, sobre todo en los aspectos relacionados con el montaje de la instalación y el equipamiento, especialmente a partir de los 15-25 m. En general, las limitaciones de tiempo que suelen tener los proyectos hacen que el proceso de descontaminación tenga que ser más agresivo aumentando el precio, ya que se necesita una mayor densidad electródica en el terreno y por lo tanto un mayor consumo de electricidad. Otro factor de gran influencia en el precio final es la preparación que requiere el terreno antes del tratamiento electroquímico. Suele ser frecuente que el terreno necesite ser allanado, eliminando todo lo que se encuentre en la superficie y pueda interferir en el tratamiento. También es necesario que el terreno a tratar se encuentre eléctricamente aislado con el objetivo de eliminar o minimizar las pérdidas de corriente eléctrica. Si el tratamiento se va a aplicar con el objetivo de eliminar contaminantes inorgánicos el control del pH será otro de los factores a tener en cuenta, en este sentido, será importante el diseño de los electrodos y la elección de los materiales que los compongan, así como la necesidad de disponer de un sistema de bombeo o recirculación. En el caso de la contaminación por compuestos orgánicos el control del pH no será un factor de especial relevancia.

Factores menos importantes como por ejemplo el precio de la corriente eléctrica, las condiciones del terreno (contenido en arena y capacidad buffer) y las pérdidas de corriente representan menos de un 5% en el precio total del tratamiento electrocinético.

Existen algunos factores que hacen que la aplicación del tratamiento electrocinético sea muy difícil o incluso imposible. En general, no se podrá aplicar esta tecnología en ambiente de elevada salinidad debido a la gran demanda de corriente eléctrica que se necesitaría que conllevara a la formación de gradientes de bajo voltaje y a un calentamiento excesivo del terreno.

Terrenos que contengan metales pesados enterrados y que no puedan eliminarse en un acondicionamiento previo del terreno hacen imposible la aplicación de esta técnica. Un factor importante que determina la posibilidad de utilización o no de la remediación electrocinética en la accesibilidad del terreno.

Inorgánico	Factores más influyentes	Orgánico
Dimensiones del terreno		Dimensiones del terreno
Profundidad de la contaminación		Profundidad de la contaminación
Tiempo		Tiempo
Control del pH		Preparación del terreno
Preparación del terreno		Conductividad eléctrica
Conductividad eléctrica		
	Factores menos influyentes	
Capacidad buffer del sedimento		Particionamiento
Contenido en arena		Coste de la electricidad
Coste de la electricidad		Pérdidas de corriente
Pérdidas de corriente		
Solubilidad del contaminante		

Tabla 1.5. Factores que influyen en el coste del tratamiento electrocinético.

Es interesante señalar que en un procedimiento de remediación electrocinética, la electricidad representa únicamente un 15% del coste total. En la tabla 1.6 se desglosan los costes típicos de una instalación electrocinética.

Factor	Valor típico (%)	Media (%)
Electricidad	7--25	15
Acondicionamiento del terreno	5--25	10
Instalación (equipamiento, material)	10--60	40
Operación/funcionamiento	15--50	25
Manejo de los residuos, permisos y vigilancia	5--20	10

Tabla 1.6. Desglose del precio de una instalación electrocinética típica.

La mayor variabilidad se encuentra en el acondicionamiento del terreno y en las operaciones y funcionamiento de la instalación. El acondicionamiento del terreno depende en gran medida de las características del mismo. Es frecuente encontrar terrenos que requieren un elevado acondicionamiento, mientras que en otros apenas es necesario, estando prácticamente listos para proceder a descontaminarlos. La utilización de una corriente continua (DC) en zonas urbanas requiere un aislamiento eléctrico de la zona a

descontaminar ya que la corriente puede afectar a las conducciones de gas y de agua que se encuentran soterradas o a zonas que están siendo sometidas a tratamientos de protección catódica. En cambio, este problema no se va a dar en zonas rurales aisladas.

A modo de resumen, se puede señalar que la aplicación de un tratamiento electrocinético “in-situ” promedia un precio de unos 200\$/m³ (*Athmer 2009*). En general, las técnicas que implican una separación de los componentes más contaminados suelen ser más económicas oscilando entre 3-11€/m³, pero menos eficaces. Las técnicas de separación suelen ir acompañadas de aquellas que disminuyen la disponibilidad de agua en el material dragado, bien sea de forma natural o mecánica, aumentando el coste total del proceso hasta unos 10-25€/m³ y 12-35€/m³ en el caso de que el proceso se realice de forma artificial. Los tratamientos biológicos también son más económicos que las técnicas electroquímicas pero su uso está limitado a la contaminación de carácter orgánico. Las técnicas que implican una desorción térmica de los contaminantes suelen necesitar un paso previo de eliminación del agua del material, además estos procesos implican un consumo muy elevado de energía ya que se necesitan temperaturas muy elevadas. La desorción térmica también implica una emisión de contaminantes a la atmósfera que debe ser controlada para cumplir con los requerimientos medioambientales. En general, los tratamientos térmicos suelen ser los más costosos. Las técnicas que implican inmovilización/estabilización de los contaminantes también suelen ir acompañadas de un pretratamiento del material para eliminar el exceso de agua. Son más económicas, pero al igual que las técnicas de separación no implican una eliminación de los contaminantes. El coste de la fitorremediación es mucho menor que el de los procedimientos anteriormente descritos, no obstante presenta un gran número de desventajas, entre ellas es necesario señalar que su aplicación está limitada a la profundidad de las raíces de las plantas. Este tratamiento tampoco garantiza evitar completamente el paso de contaminantes a la capa freática y en algunos casos los contaminantes pueden afectar al crecimiento y a la supervivencia de las plantas (*Hakstege, 2007*).

Capítulo II: OBJETIVOS

Como se ha comentado en el capítulo anterior, en la actualidad no existe un procedimiento capaz de eliminar, simultáneamente y de forma eficaz, metales pesados y compuestos orgánicos, en este caso gasóleo de locomoción de un sedimento dragado.

Así, el objetivo global de este trabajo es desarrollar la metodología necesaria para llevar a cabo la descontaminación electrocinética integral de un sedimento dragado, seleccionando los parámetros óptimos para el tratamiento y estableciendo su potencial valorización como material de construcción en base cemento.

Este objetivo global se aborda en base a los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de la influencia de los factores que afectan a la doble capa eléctrica superficial en la descontaminación electrocinética del material dragado.
- Eficacia de diferentes agentes potenciadores como disoluciones electrolíticas en la eliminación de metales pesados y gasóleo de locomoción y las interacciones que éstos establecen entre ellos y con el material para así poder diseñar un tratamiento “a la carta” en función del tipo de contaminante optimizando el rendimiento del proceso.
- Diseño de tratamientos electrocinéticos para contaminantes de naturaleza orgánica e inorgánica en su conjunto.
- Salto de escala de laboratorio a planta piloto, con unas condiciones más próximas a las reales encontradas a la hora de aplicar esta tecnología al terreno.
- Diseño de un protocolo de reutilización para el material dragado, de forma que contribuya como una materia prima a la composición de un material de base cemento totalmente compatible desde el punto de vista medioambiental y de comportamiento durable.

Capítulo III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental diseñado para acometer los objetivos planteados en el Capítulo II se ha dividido en dos partes generales: la primera parte se centra en la descontaminación electrocinética del material y la segunda en la evaluación de sus posibilidades de reutilización como materia prima en la industria de la construcción, en concreto como material de base cemento.

3.1 DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA DEL MATERIAL DRAGADO.

3.1.1 MATERIALES

El material que se ha utilizado para la realización del presente trabajo ha sido un sedimento dragado que se eligió en base a los siguientes criterios:

- 1: Sedimento dragado real, preservando al máximo todas sus características, como por ejemplo el grado de humedad y el contenido en materia orgánica, hasta el momento de los ensayos.
- 2: Sedimento marino, obtenido de una obra de dragado en un puerto comercial.
- 3: Sedimento no contaminado, para proceder a su contaminación controlada y su posterior tratamiento electroquímico.
- 4: Disponibilidad del sedimento.

Estos criterios han llevado a la decisión de trabajar con sedimento del puerto de Barcelona, que se recibió en el Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”, enviado por la empresa Dragados S.A. (Figura 3.1)



Figura 3.1. Aspecto de las muestras de sedimento dragado a su llegada al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja.

Dado que el sedimento contiene un 4.1 % de materia orgánica y un alto contenido en humedad, en previsión del calor de los meses de verano, se ha considerado conveniente el conservarlo de forma que se evite la putrefacción de la materia orgánica, así como la evaporación de la humedad que contiene. Para conservar el sedimento se ha elegido la técnica de la congelación. Parte de la muestra se ha congelado a $-20\pm 5^{\circ}\text{C}$, transcurridos 15 días, se ha procedido a su descongelación hasta temperatura ambiente, estudiando la textura resultante en comparación con la muestra original. Al descongelar el sedimento se ha comprobado que no existen variaciones apreciables en ningún parámetro estudiado entre ambas muestras, como se puede ver en la figura 3.2, por lo que se ha procedido a distribuir el sedimento en bolsas herméticas que se han congelado, extrayendo la cantidades que se van necesitando para cada uno de los ensayos.



Figura 3.2: Comparación entre la muestra original y después del proceso de congelación.

3.1.2 DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

Las medidas directas de potencial zeta por micro-electroforesis se han realizado con un dispositivo comercial llamado Zeta Meter 3.0+ (Zeta Meter Inc., New York). Los ensayos de descontaminación del material se han llevado a cabo con dos tipos de dispositivos experimentales diseñados y fabricados en Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja”: celda electroquímica y un dispositivo más grande para intentar reproducir las condiciones reales que se van a encontrar al aplicar esta tecnología al terreno (dispositivo escala planta piloto).

3.1.2.1 Zeta Meter 3.0+

Este dispositivo consta de una cámara o celda electroforética de cuarzo y de un microscopio de alta calidad para observar las partículas coloidales que se encuentran en su interior. La cámara contiene la suspensión que va a ser analizada. Una vez llena la cámara se cierra con los tapones de plástico correspondientes. En los extremos se colocan dos electrodos de titanio y de molibdeno conectados a una fuente de tensión, creándose así un campo eléctrico que cruza el sistema. Los coloides cargados migran bajo la acción del campo eléctrico estando su velocidad y dirección relacionadas con el potencial zeta. Este aparato, además de una medida directa del potencial zeta, proporciona información a cerca de la conductividad de la disolución ensayada.

Este dispositivo comercial también está provisto de una bomba peristáltica capaz de hacer recircular la disolución a ensayar a través de la celda electroforética. Esta bomba es de gran utilidad para hacer mediciones de potencial zeta a diferentes valores de pH.

En la figura 3.3 se muestra el dispositivo experimental, con el microscopio y la fuente de tensión, junto a la celda electroforética y los electrodos.

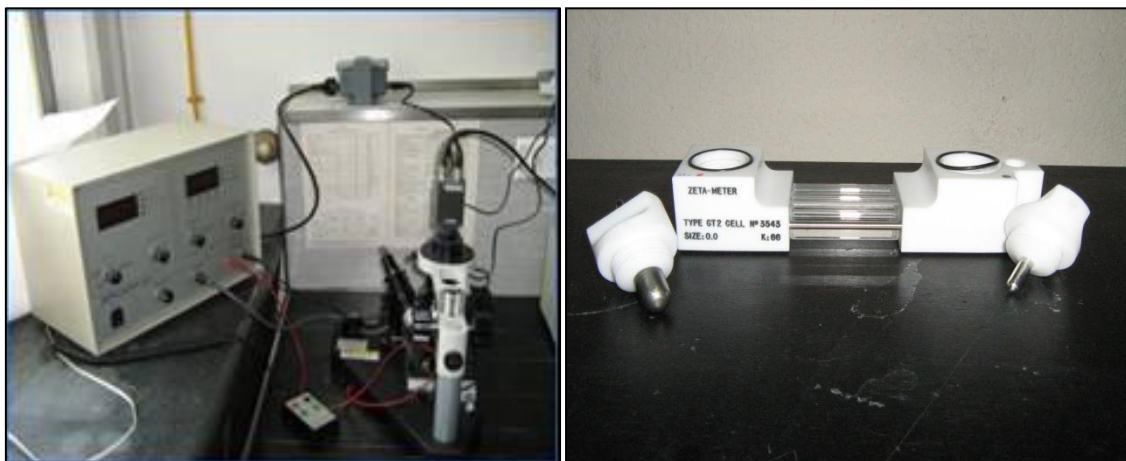


Figura 3.3. Zeta Meter 3.0, celda micro-electroforética y electrodos utilizados en las medidas de potencial zeta.

Las imágenes captadas por el microscopio del dispositivo son reproducidas en una pantalla, siendo posible seleccionar la escala de medida más apropiada en función del número y del tamaño de los coloides, de esta forma es posible seguir el movimiento de coloides de pequeño tamaño aumentando el zoom del microscopio.

3.1.2.2 Celda electroquímica

Este es el tipo de dispositivo que se ha utilizado en los ensayos de descontaminación electrocinética del material dragado realizados en el laboratorio. El dispositivo está formado por dos cámaras cilíndricas, que pueden contener distintas disoluciones. Entre estas dos cámaras se coloca el sedimento, para lo cual se utiliza un dispositivo tipo columna capaz de contener aproximadamente 200 g de material. Para soportar el sedimento se utiliza un material de intercambio que permite el paso de corriente, agua e iones a través de una sección de paso de aproximadamente 30 cm^2 . La parte de la celda en la que se coloca el material a ensayar se fabrica en PVC, mientras que las cámaras que contienen las disoluciones están hechas de metacrilato, de forma que se pueda ver la evolución de las reacciones que tienen lugar en su interior y el estado de los electrodos.

Cada cámara tiene un volumen aproximado de 400 cm³ y está provista de 2 orificios en su parte superior de 20 mm de diámetro interno por 20 mm de altura. Estos orificios se utilizan para introducir los electrodos, tomar muestras y medir el EOF. Asimismo, en la base de cada una de las cámaras existen otros orificios que se utilizan para purgar el líquido. La estanqueidad de las dos cámaras debe de ser total con objeto de evitar fugas y mezclas del líquido entre ambas, ya que cada una de ellas puede contener una solución distinta. Para lograr esto se han usado además juntas tóricas, para absorber en lo posible las irregularidades del material. El cierre final entre las dos cámaras se realiza mediante espárragos roscados fabricados en acero inoxidable de 10 cm de longitud.

Dado que en el presente trabajo no se quería introducir especies ajenas a las propias del sedimento, se optó por trabajar con electrodos nobles, de titanio activado, disponibles comercialmente por ser los habitualmente empleados en protección catódica. Estos electrodos se introducen a través de los orificios de la celda preparados para ello. La elección adecuada de los electrodos es un factor importante ya que éstos determinan las reacciones de transferencia de carga que tienen lugar en cada uno de los compartimentos, es decir, la composición de las disoluciones anódica y catódica.

El diseño original de este dispositivo ha sido llevado a cabo por investigadores del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” para ensayos de durabilidad de hormigones (*Castellote et al. 2002-2010*), aunque para la realización del presente trabajo se ha realizado alguna modificación como es la incorporación del dispositivo tipo columna en el que se soporta el sedimento contaminado y unos tubos que se colocan en cada uno de los compartimentos para poder registrar las variaciones en el EOF.

Una imagen del dispositivo utilizado puede verse en la figura 3.4.



Figura 3.4. Detalle de los compartimentos de la celda y del dispositivo tipo columna para albergar el material contaminado.

Un esquema de su funcionamiento puede verse en la figura 3.5.

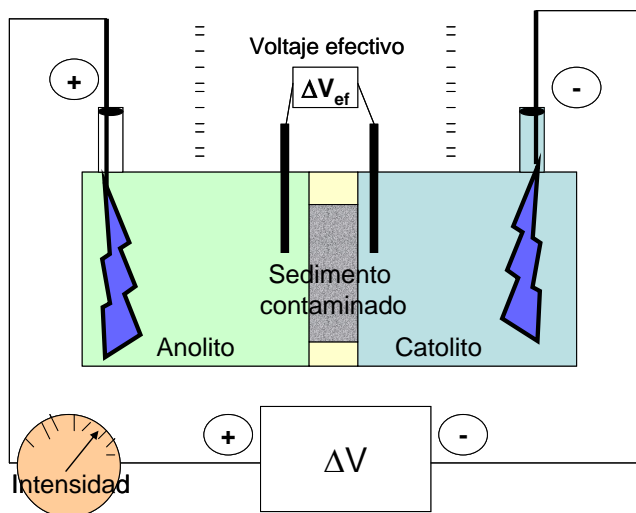


Figura 3.5. Esquema de la celda electroquímica utilizada en las medidas de descontaminación.

Se aplica una diferencia de potencial de baja intensidad a través de los electrodos. En este sistema las especies cargadas se comportarán como si estuvieran en disolución, migrando hacia uno de los polos en función de su signo.

Los equipos utilizados para aplicar la diferencia de potencial han sido fuentes de tensión/corriente Hewlett Packard modelo HP E3611A, con regulación de línea a voltaje

continuo de menos de 0.01% más 2 mV para cualquier cambio en la tensión de línea dentro de la entrada nominal, y menos de 200V y 2 mV pico a pico de rizado y ruido.

La diferencia de potencial efectiva entre los dos lados del cilindro de sedimento se ha registrado periódicamente mediante un multímetro Hewlett Packard modelo HP 34401A.

Un ejemplo de los ensayos de descontaminación que se han llevado a cabo con esta celda electroquímica puede verse en la figura 3.6.

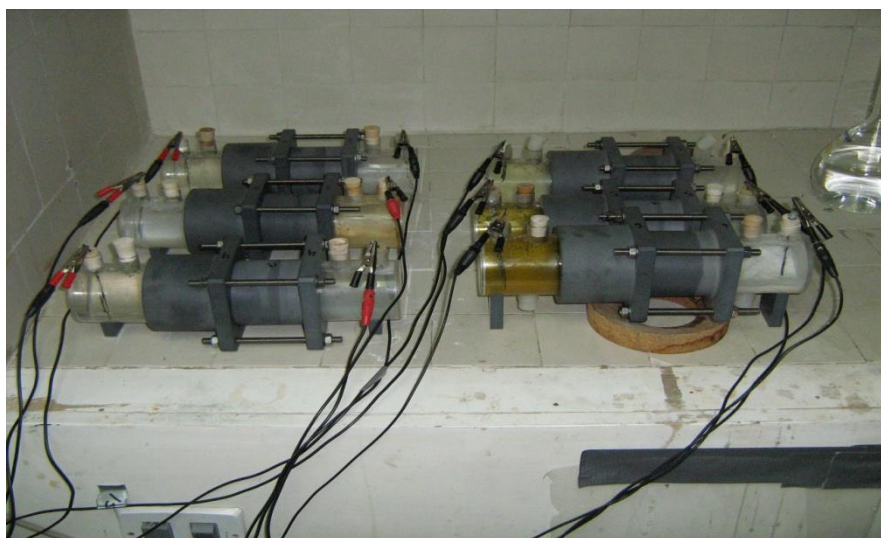


Figura 3.6. Ensayos de descontaminación electroquímica realizados con la celda electroquímica.

3.1.2.3 Dispositivo escala planta piloto

Con el objetivo de reproducir a mayor escala los ensayos de descontaminación realizados en el laboratorio con la celda electroquímica y así poder tratar una cantidad de material mucho más grande, se ha diseñado un dispositivo como el que se muestra en la figura 3.7.



Figura 3.7. Dispositivo a escala planta piloto empleado en los ensayos de descontaminación del sedimento

El dispositivo está formado por 3 cámaras cilíndricas concéntricas de diferente diámetro fabricadas en PVC. Todas ellas tienen una altura de 50 cm. La cámara exterior, de mayor tamaño tiene un diámetro de 60 cm. El diámetro de la intermedia es de 40 cm y el de la más pequeña de 15 cm. En la central se sitúa el sedimento a tratar y en los otros dos las disoluciones electrolíticas. El sedimento estará separado de las disoluciones mediante el mismo material de intercambio utilizado en los ensayos llevados a cabo en el laboratorio. La cantidad de sedimento que se puede tratar utilizando este dispositivo es de aproximadamente 80 Kg. Cada uno de los cilindros en los que se alojan las disoluciones electrolíticas está conectado a un tubo de silicona con el objeto de poder vaciar los compartimentos sin necesidad de desmontar en ensayo. Este dispositivo permite la utilización de electrodos de diferente naturaleza, desde acero al carbono hasta materiales más nobles como el titanio. Los electrodos pueden ser de diferentes formas, desde barras hasta mallas metálicas capaces de distribuir la corriente eléctrica de forma más homogénea. Los electrodos que se han utilizado en estos ensayos se muestran en la figura 3.8, siendo una malla de acero inoxidable para el cátodo y una barra de acero al carbono para el ánodo. Se han utilizado este tipo de electrodos en lugar de los de Ti

activado debido su mayor disponibilidad para cumplir con las dimensiones que requiere el dispositivo portátil y a que al tratar mayor cantidad de sedimento marino se evita el desprendimiento de cloro al ambiente.

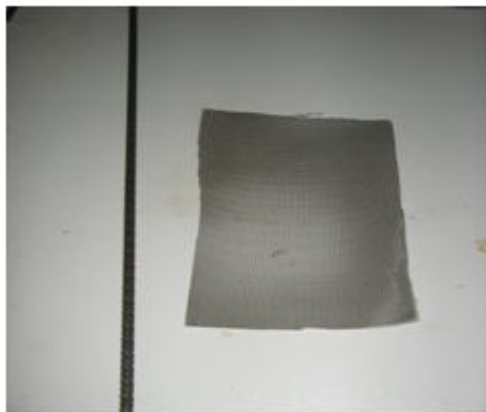


Figura 3.8. Electrodo utilizado en el dispositivo a escala planta piloto.

Para aplicar la diferencia de potencial y registrar los datos se utilizaron los mismos dispositivos electrónicos que se utilizaron en los ensayos de descontaminación en el laboratorio.

En la figura 3.9 se muestra una imagen de uno de los ensayos llevados a cabo con este dispositivo. Como se puede ver este ensayo se ha llevado a cabo en el exterior de las instalaciones del Instituto de Ciencias de la Construcción “Eduardo Torroja” para reproducir en lo posible su uso a escala real.



Figura 3.9. Ensayo en curso con el dispositivo a escala planta piloto.

3.1.3 PROCEDIMIENTOS

3.1.3.1. Contaminación del material dragado.

En esta etapa se ha llevado a cabo la contaminación controlada del sedimento con metales pesados y con compuestos orgánicos. Se ha utilizado una disolución nominal formada por el correspondiente cloruro de cada uno de los siguientes metales: cobre, cadmio, níquel, zinc y cromo. En el caso del plomo se ha utilizado una disolución de nitrato de plomo. En la contaminación de las muestras se ha tenido en cuenta el nivel de acción 2, establecido en las recomendaciones para la gestión del material dragado del CEDEX, en cuanto al contenido de los en sustancias tóxicas de tal forma que la concentración final de metales doble los valores establecidos por este nivel. La contaminación se ha realizado disolviendo en agua la masa calculada de cada metal y posteriormente añadiendo una cantidad conocida de material, posteriormente, se ha dejado evaporar el agua y se ha secado en estufa. La concentración exacta de cada metal en la disolución se ha determinado mediante un ICP-MS modelo VARIAN 725-ES ICP Optical Emmision Spectrometer. Los valores finales resultantes se presentan en la tabla 3.1.

Contaminante	Nivel de acción 2(mg/Kg)	Valores experimentales (mg/Kg)
Zinc	3000	6004±5
Cobre	400	796±7
Cadmio	5	11±2
Níquel	400	798±17
Cromo	1000	1994±5
Plomo	600	1206±70

Tabla 3.1. Valores finales de contaminación con metales pesados resultantes en el sedimento.

En el caso del gasóleo de locomoción el sedimento se ha contaminado mediante su adición directa al material dragado, agitándolo y posteriormente dejándolo reposar durante varias horas tapado para que no se evapore parte del contaminante. La concentración final de gasóleo en el material ha sido de 18000 ppm, aunque para algunos ensayos puntuales la concentración de este compuesto en el material se ha aumentado hasta casi el doble.

Los pasos seguidos para contaminar el material con metales y con compuestos orgánicos son idénticos a los anteriormente descritos. Las muestras de sedimento se

contaminan en primer lugar con una disolución de metales pesados a la que luego se añade la cantidad exacta de gasóleo de locomoción. La muestra contaminada se ha agitado y se ha dejado reposar tapada para evitar la evaporación de los contaminantes.

3.1.3.2. Medidas de micro-electroforesis.

Como se ha comentado anteriormente, la medida del potencial zeta proporciona suficiente información de la distribución de carga superficial en la interfase sólido-disolución, de vital importancia para el establecimiento del EOF. De este modo, utilizando el dispositivo comercial descrito en el apartado anterior, se han llevado a cabo medidas directas de potencial zeta por micro-electroforesis.

Como ensayo preliminar se ha realizado un barrido con sedimento limpio para determinar la relación óptima de dilución en agua destilada que proporcione los valores más altos (en valor absoluto) de potencial zeta, de forma que la discriminación entre los distintos factores sea mayor. Se han ensayado diferentes relaciones sólido/líquido, tanto para sedimento molido como para sedimento sin moler, con el resultado de que los valores obtenidos para el sedimento molido son similares a los obtenidos con el sedimento sin moler, por tanto, para lograr una mayor homogeneización de la disolución en el interior de la cámara electroforética se ha utilizado sedimento molido.

Una vez estimada la relación sólido/líquido más adecuada para los ensayos que se van a realizar se ha procedido a medir el potencial zeta. Se han llevado a cabo medidas tanto en sedimento sin contaminar como contaminado con cada uno de los metales pesados, de forma aislada, así como del sedimento conteniendo todos ellos de forma conjunta. Las disoluciones que se han empleado son agua destilada y agentes modificadores de la doble capa, entre los que se encuentran ácidos débiles utilizados en los ensayos de descontaminación como son el cítrico, el acético y el húmico, También se ha utilizado, a modo de anolito, un agente quelante como el AEDT y un complejante comercial de carácter ácido. En el caso del sedimento contaminado con gasóleo de locomoción se han utilizado como catolito los surfactantes no iónicos comerciales y el mismo complejante comercial utilizado para los metales pesados.

Todos los agentes empleados han demostrado su compatibilidad con el sedimento y han sido elegidos por su potencial interacción con los contaminantes, de forma que además de modificar la doble capa puedan suponer un elemento adicional coadyuvante en la descontaminación. En todos los casos, para preparar las suspensiones de medida se han

suspendido 0,1 g de material dragado finamente molido en 100 mL de la disolución correspondiente.

Una vez determinado el potencial zeta inicial, se han llevado a cabo barridos de pH hacia valores ácidos y alcalinos mediante la adición controlada de HCl 0,05N y NaOH 0,05N respectivamente. El objetivo es analizar la evolución del potencial zeta y de la conductividad en función del pH. Las medidas de pH se han efectuado con un pH metro CRISON, modelo 501 y un electrodo combinado de vidrio marca ORION, de rango de pH comprendido entre 0 y 14.

Un resumen de los ensayos realizados puede verse en la tabla 3.2.

Ensayo	Contaminante	Concentración contaminante	Disolución	Concentración disolución
P1	-	-	Agua destilada	-
P2	-	-	Ácido cítrico	0,1M
P3	-	-	Ácido acético	0,1M
P4	-	-	AEDT	0,1M
P5	-	-	complejante comercial	0,1M
P6	Zinc	6000 ppm	Agua destilada	-
P7	Cadmio	10 ppm	Agua destilada	-
P8	Níquel	800 ppm	Agua destilada	-
P9	Cobre	800 ppm	Agua destilada	-
P10	Cromo	2000 ppm	Agua destilada	-
P11	Plomo	1200 ppm	Agua destilada	-
P12	Todos los metales	*	Agua destilada	-
P13	Todos los metales	*	Ácido cítrico	0,1M
P14	Todos los metales	*	Ácido acético	0,1M
P15	Todos los metales	*	AEDT	0,1M
P16	Todos los metales	*	complejante comercial	0,1M
P17	-	-	Surfactante A	0,10%
P18	-	-	Surfactante B	0,10%
P19	-	-	Surfactante C	0,10%
P20	-	-	Surfactante D	0,10%
P21	Gasóleo	18000 ppm	Agua destilada	-
P22	Gasóleo	18000 ppm	Surfactante A	0,10%
P23	Gasóleo	18000 ppm	Surfactante B	0,10%
P24	Gasóleo	18000 ppm	Surfactante C	0,10%
P25	Gasóleo	18000 ppm	Surfactante D	0,10%
P26	Gasóleo	18000 ppm	complejante comercial	0,1M
P27	metales + gasóleo	*/18000 ppm	Agua destilada	-
P28	metales + gasóleo	*/18000 ppm	Ácido acético	0,1M
P29	metales + gasóleo	*/18000 ppm	Surfactante C	0,1M
P30	metales + gasóleo	*/18000 ppm	Ácido acético + surfactante C	0,1M/0,1%

* La contaminación se realizó añadiendo directamente una disolución formada por los seis metales pesados en una concentración que doblaba la del nivel de acción 2 especificado por el CEDEX.

* La contaminación se realizó añadiendo directamente una disolución formada por los seis metales pesados en una concentración que doblaba la del nivel de acción 2 especificado por el CEDEX.

Tabla 3.2. Programa de ensayos para determinar el potencial zeta del material mediante medidas de micro-electroforesis.

3.1.3.3. Adsorción de los contaminantes sobre la superficie del material.

Se han realizado ensayos de adsorción de los distintos metales pesados sobre las paredes del sedimento, para ello, se ha añadido la misma cantidad de sedimento (200 g) a unos contenedores con 50 mL de disolución de cada uno de los metales pesados en concentraciones crecientes. Cada uno de estos recipientes se ha agitado, 5 minutos al día durante un mes, con registro de la temperatura. Por último, las muestras se han filtrado a vacío y se ha procedido a medir la concentración de cada metal en cada una de ellas.

Para comprobar la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos por el material se ha seguido el mismo procedimiento experimental con gasóleo de locomoción.

3.1.3.4. Ensayos de descontaminación

En total se han realizado 38 ensayos de descontaminación en celda electroquímica y 3 en dispositivo portátil.

De los 38 ensayos realizados con la celda electroquímica, 13 han sido con material contaminado con metales pesados, 22 con compuestos orgánicos y 2 en los que estaban presentes ambos contaminantes. El procedimiento ha comenzado con la pesada de la cantidad adecuada de material, unos 200 g, y su colocación en el interior del dispositivo tipo columna. Para retener el material dragado se han utilizado discos de un material de intercambio que se han colocado a ambos lados del dispositivo mediante un adhesivo. Después de juntar las dos cámaras de la celda mediante los tornillos, de forma que el sistema quede completamente estanco, se ha llenado cada uno de los compartimentos con la disolución electrolítica. A través de los orificios preparados para ello se han introducido los electrodos, entre los cuales se establece una diferencia de potencial con el objetivo de movilizar los contaminantes. Estas celdas están específicamente diseñadas para la extracción periódica de parte del líquido de cada uno de los compartimentos. Sobre las alícuotas extraídas se ha analizado el pH, la conductividad y la concentración de los contaminantes. Adicionalmente, se ha evaluado y medido la presencia o ausencia de EOF a lo largo del ensayo. Con la medida de este flujo se puede determinar el potencial zeta en el sistema a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{U\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon E} = V \frac{4\pi\eta}{qDE} \quad (19)$$

Donde ζ es el potencial zeta en mV, V es el volumen del líquido transportado por electroósmosis en un segundo en mL, E es el campo eléctrico aplicado en V/m D es la constante dieléctrica, q es el área total de paso del líquido en m^2 y η es el coeficiente de viscosidad en poisses.

Los valores límite de la constante dieléctrica para el agua van desde 6 a 80. El valor real depende del material y de la disolución en contacto con el sólido. Estos valores cambian con los experimentos, por lo tanto no queda muy claro cuál es el valor que debe ser usado. Para hacer los cálculos se ha usado como valor $D = 80$. Los resultados obtenidos en los cálculos han de ser considerados como valores comparativos ya que, por ejemplo, si se usa como valor de constante dieléctrica $D = 6$ los valores de potencial zeta aumentan en más de un orden de magnitud. A pesar de estas diferencias las conclusiones obtenidas son las mismas utilizando cualquiera de los valores situados dentro del rango. Como valor de referencia para el coeficiente de viscosidad del líquido se ha utilizado el del agua.

La diferencia de potencial aplicada ha sido de 30V. A modo de referencia se han llevado a cabo ensayos sin aplicar corriente eléctrica.

En algunos casos se ha evaluado la influencia en el proceso de un pretratamiento del sedimento, lavándolo con algún agente capaz de afectar a su distribución superficial de carga. Esta lavado del material consiste en ponerlo en contacto con la disolución correspondiente bajo agitación constante para, posteriormente separa ambas fases por filtración a vacío. Se ha comprobado que para los metales pesados un tratamiento previo con ácidos húmicos suele dar resultados prometedores. En cambio, en el caso de los compuestos orgánicos, el lavado más recomendable es con los propios surfactantes utilizados en el proceso de descontaminación.

La relación de ensayos, con sus parámetros experimentales más relevantes, realizados para descontaminar el material en relación con los metales pesados puede verse en la tabla 3.3.

Ensayo	Potencial aplicado (V)	Anolito	Catolito	Pretratamiento	Duración (días)
M1	0	Agua destilada	Agua destilada	NO	14
M2	30	Agua destilada	Agua destilada	NO	14
M3	30	Agua destilada	Ácido cítrico 0,3M	NO	14
M4	30	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	NO	14
M5	30	Agua destilada	AEDT 0,1M	NO	14
M6	30	Agua destilada	Ácido acético 0,2M	NO	14
M7	30	Agua destilada	Ácido acético 0,05M	NO	14
M8	30	Ácido cítrico 0,3M	Ácido cítrico 0,3M	NO	14
M9	30	Ácido acético 0,1M	Ácido acético 0,1M	NO	14
M10	30	Agua destilada	Ácido húmico 1g/L	NO	14
M11	30	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	Ácido húmico 1g/L	14
M12	30	Ácido acético 0,1M	Ácido acético 0,1M	Ácido húmico 1g/L	14
M13	30	Agua destilada	AEDT 0,5M	Ácido húmico 1g/L	14

Tabla 3.3. Programa de ensayos para el sedimento contaminado con metales pesados

En el caso de contaminación orgánica se ha utilizado agua destilada, 4 surfactantes no iónicos y un agente complejante comercial. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la descontaminación de metales pesados también se ha utilizado ácido acético en el cátodo de la celda electroquímica. La relación de ensayos para tratar la contaminación orgánica se muestra en la tabla 3.4.

Ensayo	Potencial (V)	Anolito	Catolito	Pretratamiento	Conc. de gasóleo (ppm)	Duración (días)
O1	-	-	-	Surfactante A	18000	14
O2	-	-	-	Surfactante B	18000	14
O3	-	-	-	Surfactante C	18000	14
O4	-	-	-	Surfactante D	18000	14
O5	-	-	-	Agente complejante	18000	14
O6	30	Agua destilada	Surfactante A	NO	18000	14
O7	30	Agua destilada	Surfactante B	NO	18000	14
O8	30	Agua destilada	Surfactante C	NO	18000	14
O9	30	Agua destilada	Surfactante D	NO	18000	14
O10	30	Agua destilada	Agente complejante	NO	18000	14
O11	30	Agua destilada	Agua destilada	NO	18000	14
O12	0	Agua destilada	Agua destilada	NO	18000	14
O13	30	Agua destilada	Surfactante C	NO	30000	14
O14	30	Agua destilada	Surfactante A	Surfactante A	18000	14
O15	30	Agua destilada	Surfactante B	Surfactante B	18000	14
O16	30	Agua destilada	Surfactante C	Surfactante C	18000	14
O17	30	Agua destilada	Surfactante D	Surfactante D	18000	14
O18	30	Agua destilada	Agente complejante	Agente complejante	18000	14
O19	30	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	NO	18000	14
O20	30	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	Surfactante C	18000	14
O21	30	Agua destilada	Surfactante C/Ácido acético 0,5M	NO	18000	14
O22	30	Surfactante C	Ácido acético 0,5M	NO	18000	14

Tabla 3.4. Programa de ensayos para el sedimento contaminado con gasóleo de locomoción

Para proceder a tratar la contaminación mixta se ha intentado combinar los agentes que mejores resultados dieron para cada uno de los contaminantes por separado.

Un resumen de los ensayos realizados puede verse en la tabla 3.5.

Ensayo	Dispositivo	Voltage (V)	Anolito	Catolito	Pretratamiento	Sedimento (g)	Duración (días)
C1	Celda elec.	40	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	Surfactante C	~ 200	14
C2	Celda elec.	40	Agua destilada	Ácido acético 0,5M/Surfactante C	NO	~ 200	14
C3	Celda elec.	40	Agua destilada	Primero: surfactante C	NO	~ 200	14
		40		Segundo: ácido acético 0,5M			14
C4	Portátil	40	Agua destilada	Agua destilada	NO	~ 30000	14
C5	Portátil	40	Agua destilada	Primero: surfactante C	NO	~ 50000	14
		40		Segundo: ácido acético 0,5M			14

Tabla 3.5. Programa de ensayos para el sedimento contaminado con metales pesados y con gasóleo de locomoción, tanto para la celda electroquímica como para el dispositivo portátil.

En primer lugar se ha realizado un tratamiento previo del sedimento con el surfactante más adecuado para eliminar la contaminación orgánica, luego se ha llevado a cabo el tratamiento electrocinético utilizando ácido acético en el catolito para eliminar los metales pesados. Posteriormente, se ha probado con mezcla de ambos agentes en el catolito de la celda electroquímica, y finalmente se ha diseñado un ensayo tipo MULTIETAPA en que cada grupo/tipo de contaminante se trata con sus electrolitos más adecuados de forma secuencial.

En la tabla 3.5 puede verse que los ensayos 4 y 5 se han realizado utilizando el dispositivo portátil. En primer lugar se ha realizado una prueba con agua destilada en ambos compartimentos para comprobar la existencia de EOF y la posibilidad de detectarlo. Por último, se ha reproducido el ensayo llevado a cabo en dos etapas anteriormente descrito. En el caso de los ensayos llevados a cabo con el dispositivo portátil, el procedimiento es el mismo que el llevado a cabo con las celdas electroquímicas con la diferencia, dadas las dimensiones del sistema, de que el voltaje aplicado en este caso es de 40V.

Los experimentos en el dispositivo portátil se han llevado a cabo en las condiciones externas más adversas posible. En la zona norte de Madrid, a la intemperie durante el mes de diciembre, con temperaturas máximas y mínimas promedio de 12°C e 5°C durante el tratamiento.

La eficacia del proceso de descontaminación se ha determinado analizando la cantidad de cada metal en el sedimento resultante de los ensayos de descontaminación mediante ICP-MS. En el caso de los compuestos orgánicos, el contenido en materia orgánica se ha determinado por calcinación en atmósfera oxidante siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE-EN 1744-1. Según este procedimiento, como paso previo, se ha realizado un calibrado, para ello a muestras de 50 g del material se les ha añadido cantidades diferentes de gasóleo. Las muestras de material se han introducido en un horno a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ para eliminar el exceso de agua y, posteriormente, se han calcinado a $975\pm 25^{\circ}\text{C}$ para así eliminar el contenido en material orgánico y el gasóleo restante.

3.2 REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO DESCONTAMINADO.

En esta parte del procedimiento experimental se ha elaborado un protocolo que sirve para evaluar las posibilidades existentes a la hora de reutilizar el material dragado como material de construcción con base cemento.

3.2.1 FABRICACIÓN DE HORMIGÓN A PARTIR DEL SEDIMENTO DRAGADO

3.2.1.1 Materiales

En base al material seleccionado se han realizado probetas, utilizando un cemento tipo I 42,5R sin adiciones, siendo la granulometría del árido grueso usado de 6/12 y de la arena de 0/6.

3.2.1.2 Procedimientos

Las probetas de hormigón fabricadas se han caracterizado tanto en estado fresco como endurecido con el objetivo de evaluar su compatibilidad medioambiental y su comportamiento durable.

• Caracterización en estado fresco.

Para la caracterización en estado fresco, en primer lugar, se ha seguido lo establecido en la norma UNE-EN 12350-2. Ensayos de hormigón fresco. Parte 2: Ensayo de consistencia o asentamiento. Este ensayo consiste en rellenar un molde metálico troncocónico de dimensiones normalizadas en tres capas y vibrarlo mediante picado con barra, una vez lleno se retira el molde y se mide el asentamiento de la muestra que experimenta la masa de hormigón colocada en su interior.

Otro procedimiento seguido ha sido el especificado en la norma UNE-EN 12350-8. Ensayos de hormigón fresco. Parte 8: Hormigón autocompactante. Ensayo del escurrimiento. El hormigón en fresco se vierte en un cono igual al utilizado en la norma UNE EN 12350-2, pero de manera continua sin vibrar. Al retirar el cono se calcula el tiempo desde que se levanta el cono hasta que el flujo de hormigón alcanza un diámetro de 500 mm. A continuación se mide el diámetro final del hormigón autocompactante al que llega, siendo la media de las medidas el resultado del escurrimiento.

La densidad del hormigón en estado fresco se ha medido siguiendo la norma UNE-EN-12350-6. Ensayos de hormigón fresco. Parte 6: Determinación de la densidad. Este ensayo consiste en rellenar con el hormigón en estado fresco un recipiente rígido y estanco cuya masa y volumen son conocidos, calculando la densidad por diferencias de pesadas. Un parámetro importante es el aire ocluido en el interior del hormigón, que se ha determinado mediante lo especificado en la norma UNE-EN-12350-7. Ensayos de hormigón fresco. Parte 7: Determinación del contenido de aire. Métodos de presión. El método que se ha utilizado es el de la columna de agua, que consiste en introducir en un recipiente estanco agua hasta una altura predeterminada sobre una muestra de hormigón compactado de volumen conocido y aplicar una presión de aire predeterminada sobre el agua.

• Caracterización en estado endurecido.

En estado endurecido, el hormigón fabricado también se ha analizado desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, así como de durabilidad y de su compatibilidad medioambiental.

1) Resistencia a la compresión.

Se ha realizado el ensayo según la norma UNE-EN 12390-3. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 3: Determinación de la resistencia a compresión de probetas. El ensayo se ha realizado por duplicado, registrándose la máxima carga alcanzada por la probeta y calculándose la resistencia a compresión del hormigón.

2) Porosimetría de mercurio.

La porosimetría por intrusión de Hg (MIP) es una técnica indirecta para la caracterización del sistema poroso de los materiales. Mediante esta técnica se obtiene fundamentalmente la distribución de la porosidad en función del tamaño aparente de

acceso a los poros. Esta técnica analiza la banda de poros comprendida entre 10^{-8} y 10^{-4} m. Después de hacerse el vacío sobre la muestra, se aplica una presión hidrostática con mercurio a la cámara que contiene la muestra. Como resultado, el líquido entra en la red porosa y cuando la presión es suficientemente grande, en los poros más pequeños. De cualquier forma, la penetración nunca es total porque para ello se necesitaría una presión muy grande y presiones demasiado grandes pueden dañar la estructura del material. Una vez alcanzada la presión máxima a la que se puede someter la muestra se ejerce una depresión sobre la misma. Durante todo el proceso, se registran los valores de presión y variación de peso de la muestra. La presión de intrusión del mercurio resulta ser inversamente proporcional al tamaño de la abertura del poro. Los valores de presión aplicada y volumen acumulado de mercurio que ha penetrado por intrusión, dan lugar a representaciones gráficas del proceso de llenado, y, a través de ello, es posible representar volúmenes acumulativos, diferenciales y porosidad porcentual estimada a partir de la expresión:

$$P = \frac{2\tau \cos \theta}{r} \quad (20)$$

Donde P es la presión a la que se introduce el mercurio, τ es la tensión superficial del mercurio, θ es el ángulo de contacto y r es el radio del poro lleno de mercurio

El porosímetro que se ha utilizado para la determinación de las porosidades en el presente trabajo fue un Micromeritics 9320. El ángulo de contacto que se ha usado de 130° con una constante de penetrómetro de 10.79 L/FP.

A partir de la técnica de porosimetría de mercurio se ha determinado el volumen y distribución de tamaño de poro de los sólidos. Adicionalmente se han obtenido los parámetros de densidad y diámetro medio de poro.

3) Difracción de rayos-X.

Los difractogramas de las sustancias cristalinas en polvo constituyen un método excelente de identificación de las mismas. En los diagramas experimentales se aprecian una serie de picos localizados a determinados valores del ángulo de incidencia 2θ , de la radiación. A partir de este dato y de la longitud de onda del cobre, λ , se llega al valor del espacio reticular d, por aplicación de la ley de Bragg:

$$d = \frac{2 \sin \theta}{n \lambda} \quad (21)$$

El correspondiente difractograma se ha obtenido mediante un difractómetro modelo D8 Advance de Bruker AXS.

4) Resistividad eléctrica.

La resistividad eléctrica es un parámetro que nos puede proporcionar gran información acerca de las variaciones en la concentración iónica en la solución de los poros. Antes de medir la resistividad eléctrica de las probetas de hormigón se han sometido a un proceso de curado previo en cámara húmeda, de esta forma se han conseguido temperaturas ambientales constantes manteniendo un porcentaje de humedad relativa elevado de forma continuada. El procedimiento de curado que se ha seguido es el normalizado en ASTM C 1202-94. Las probetas se introducen en un recipiente hermético, y tras su sellado, se hace vacío hasta reducir la presión interna a menos de 1mm de Hg. Este nivel de vacío se mantiene durante 3 horas. Con la bomba de vacío funcionando se deja entrar agua descarbonatada en el recipiente hasta cubrir las probetas y se deja funcionando la bomba durante 1 hora más. Una vez finalizado el proceso se deja entrar que el aire penetre en el recipiente y, por último, las probetas quedan sumergidas en el agua descarbonatada durante 18 horas. Para medir este parámetro se ha utilizado un potenciostato AMEL modelo 551, midiéndose siempre la muestra saturada en agua.

5) Ensayos de transporte a través del hormigón. Ensayos de multirrégimen.

Dada la naturaleza de las matrices cementantes, con su compleja micro-estructura constituida por un entramado poroso conteniendo una fase acuosa rica en iones, éstas se comportan eléctricamente como un conductor, respondiendo los iones que confinan al campo eléctrico, como si estuvieran en disolución. Para realizar este ensayo se han utilizado las celdas electroquímicas descritas para la descontaminación del material, en su diseño original, es decir, sin el dispositivo cilíndrico necesario para soportar el material dragado. Una de las dos partes de la celda forma un receptáculo para la probeta. Este elemento se ha diseñado con una longitud mayor que el espesor del cilindro de hormigón, de forma que en el mismo se puede introducir, hasta hacer tope con la probeta, la otra parte de la celda. Esta otra parte de la celda está equipada con un

anillo tórico encastrado que hace que las dos mitades formen un conjunto estanco en sí mismo.

El ensayo de transporte consiste en colocar la probeta de hormigón entre dos disoluciones diferentes, una de ellas, la que aloja al electrodo negativo, contiene iones cloruro. Al sistema se le aplica una diferencia de potencial de 12V. Los iones cloruro van a ser atraídos por el electrodo positivo, alojado en el anolito y migrarán atravesando la probeta de hormigón. El incremento en la concentración de cloruros en el anolito se mide a partir de la determinación de la conductividad eléctrica del mismo. En este ensayo se determinan los coeficientes de difusión de los iones cloruro tanto en estado estacionario (D_s) como no estacionario (D_{ns}). El estado estacionario se alcanza cuando el flujo de los iones cloruro hacia el catolito es constante. Antes de realizar este ensayo, dado que el grado de saturación influye de forma decisiva en la resistencia eléctrica del hormigón, es necesario acondicionar previamente las probetas, para ello se ha procedido a “pre-saturarlas” siguiendo el método normalizado anteriormente descrito, ASTM C 1202-94. Las celdas utilizadas en ensayo de multirégimen se muestran en la figura 3.10 junto con una representación esquemática de la instalación del ensayo.

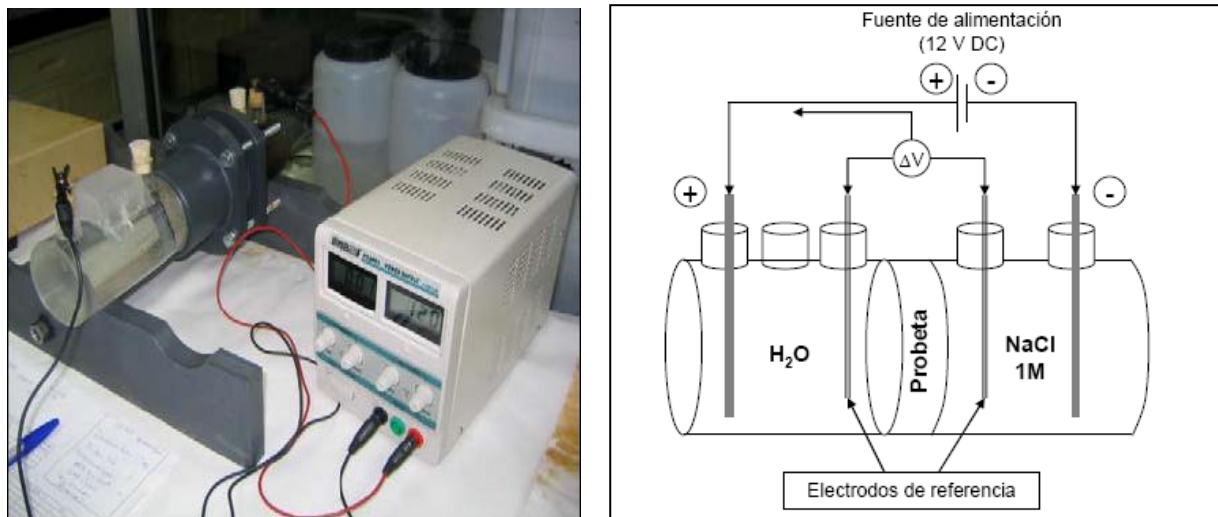


Figura 3.10. Celdas utilizadas en el ensayo de multirégimen junto con el esquema del proceso.

6) Absorción capilar.

El objetivo de este ensayo es determinar el coeficiente de absorción de agua por capilaridad del hormigón, que depende de la interconexión de la red de poros existente en el interior del material. El coeficiente de absorción de agua por capilaridad (k) se

determina según el procedimiento descrito en la norma UNE 83982:2008 y consiste en la medida periódica de la ganancia de peso de una probeta en contacto con una lámina de agua de 5 mm de altura. Al poner una muestra de hormigón seco en contacto con agua se produce un gradiente de presión entre el exterior y el interior y se induce una absorción capilar que conduce el líquido desde las partes más húmedas hacia las más secas. Este movimiento se ve influenciado por las características del líquido (viscosidad, densidad y tensión superficial) y por las características del sólido poroso (permeabilidad, estructura de poros y energía superficial). Antes de iniciar el ensayo se deban acondicionar las probetas según el procedimiento descrito en la Norma UNE 83966, este procedimiento consiste en colocar las probetas en una cámara o recipiente cerrado con suficiente distancia entre ellas, al menos 10 cm, para que no se impida la evaporación del agua libre por todas sus caras. Por último se pesan periódicamente las probetas hasta pesada constante. Una vez acondicionadas las probetas se introducen en el interior del recipiente que se llena con la cantidad justa de agua. A distintos intervalos de tiempo las probetas se retiran del recipiente, se secan con un paño y se pesan. Imágenes del ensayo de absorción capilar pueden verse en la figura 3.11.

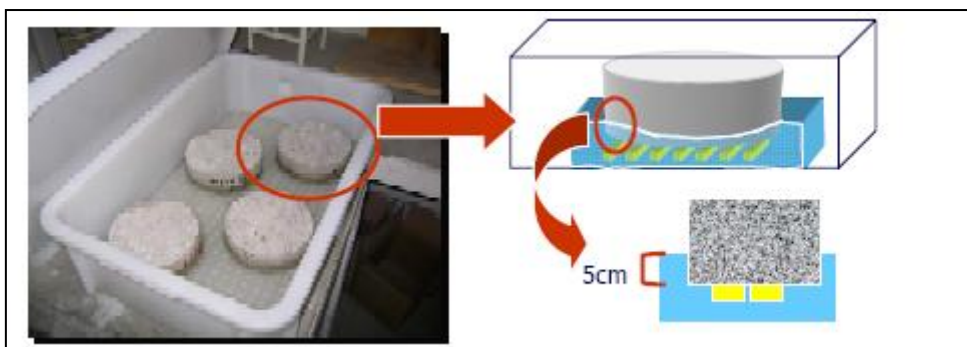


Figura 3.11. Ensayo de absorción capilar en muestras de hormigón

Desde el punto de vista medioambiental se ha realizado un ensayo de lixiviación de acuerdo a lo establecido en la norma EN 12457-2:2002. Esta norma se ha desarrollado para investigar principalmente componentes inorgánicos de los residuos y describe un procedimiento de lixiviación con agitación en el que usa agua desionizada. Durante el ensayo las probetas de hormigón se ponen en contacto durante 24 ± 0.5 horas, en agitación constante, con el agente lixivante para así extraer alguno de constituyentes principales. Una vez transcurridas estas 24 horas se dejan 15 ± 5 minutos para que se produzca la precipitación. El fundamento del ensayo es la suposición de que se consigue

el equilibrio o se está cerca del equilibrio entre la fase sólida y la fase líquida durante la duración del ensayo. Durante la lixiviación se produce la liberación del material granular, un fenómeno que sucede cuando el material fino está rodeado por partículas más gruesas. El residuo sólido se separará por filtración y las propiedades del eluato se miden empleando métodos desarrollados para el análisis de agua, adaptados para cumplir los criterios del análisis de eluatos (ENV 12506, ENV 13370). Después del ensayo se anotan las condiciones de lixiviación en términos de pH y conductividad.

Capítulo IV: RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO.

4.1.1 DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA, COMPOSICIÓN QUÍMICA Y COMPOSICIÓN MINERALÓGICA

La caracterización del sedimento se ha realizado de acuerdo con las Recomendaciones para la gestión del Material Dragado establecidas por el CEDEX y comentadas con detalle en el Capítulo I.

En primer lugar se ha realizado la curva de distribución granulométrica del sedimento, a partir de la cual se han obtenido los porcentajes de cada una de las fracciones indicadas:

- % >2 mm (gruesos) = 1.13 %
- Entre 2 mm y 63 μ m (arenas) = 93,87 %
- 63 μ m (finos \rightarrow limos + arcillas) = 5 %
- Tamaño medio de partícula (D_{50}) = 0.2 mm

Los resultados del análisis de la distribución granulométrica del material pueden verse en la tabla 4.1 y en la figura 4.1.

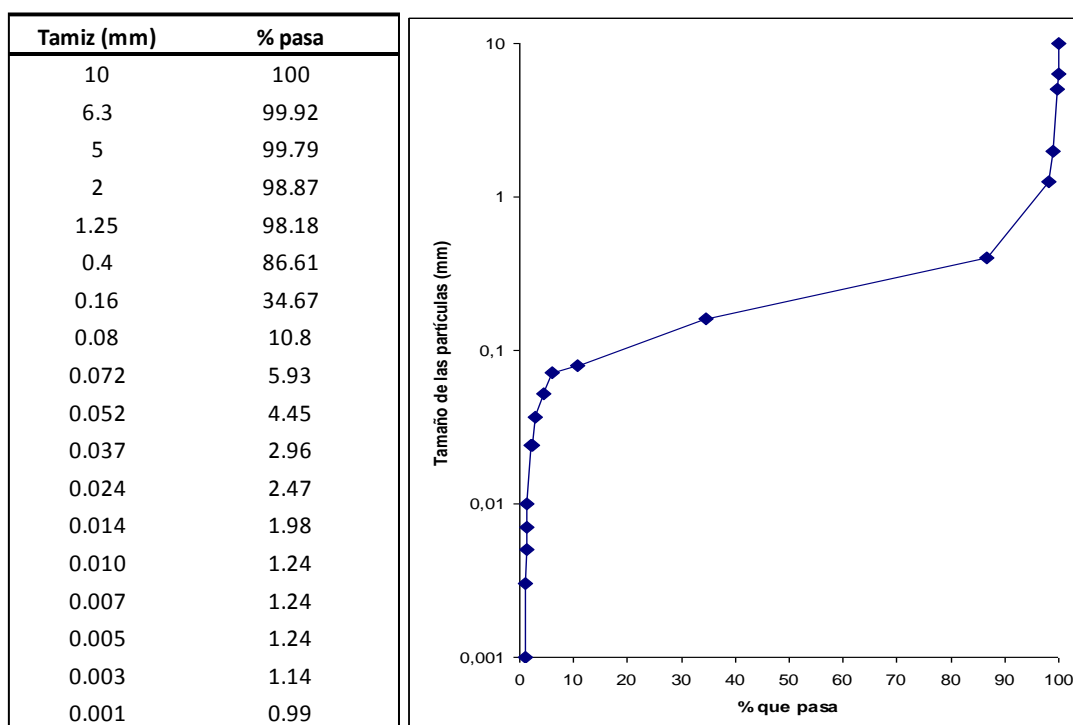


Tabla 4.1 y Figura 4.1. Distribución granulométrica del sedimento.

El CEDEX recomienda realizar una caracterización de los elementos mayoritarios, química y mineralógica, sobre las fracciones de arenas + finos y finos ($<63 \mu\text{m}$), en este caso esta caracterización también se ha hecho sobre el sedimento original. Los resultados de los porcentajes obtenidos para cada uno de los elementos se muestran en la tabla 4.2.

	Sedimento original	Fracción inferior a 2mm	Fracción inferior a 63 μm
SiO_2	70.6	71.9	68.5
Al_2O_3	5.1	4.7	5
FeO	2.3	2.2	2.0
CaO	0	0	0
CaCO_3 %	26,3	27,4	34,2
MgO	2.3	2.6	2.1
Na_2O	1.5	1.2	0.93
K_2O	2.0	1.1	1.6
TiO_2	0.24	0.24	0.43
SO_2 (anhídrido sulfurico)	0.11	0.07	0.11
Pérdida por calcinación	16	16	20
Humedad	21.9		
Concentración de sólidos	78.1		
COT (%)		4.1	

Tabla 4.2: Caracterización de los elementos mayoritarios del sedimento.

Así, el sedimento que se estudia está constituido fundamentalmente por SiO_2 (71%) y CaCO_3 (26%) siendo el resto de componentes principalmente, óxidos de hierro y de aluminio, así como silicatos de aluminio y magnesio.

Se ha realizado una caracterización mineralógica por difracción de rayos-X sobre el sedimento original. Los resultados obtenidos están en consonancia con la caracterización química, encontrándose como compuestos mayoritarios cuarzo, calcita, y adicionalmente óxidos de hierro y aluminio, así como silicatos de aluminio y magnesio. El difractograma obtenido, con identificación de los componentes mayoritarios, se presenta en la figura 4.2.

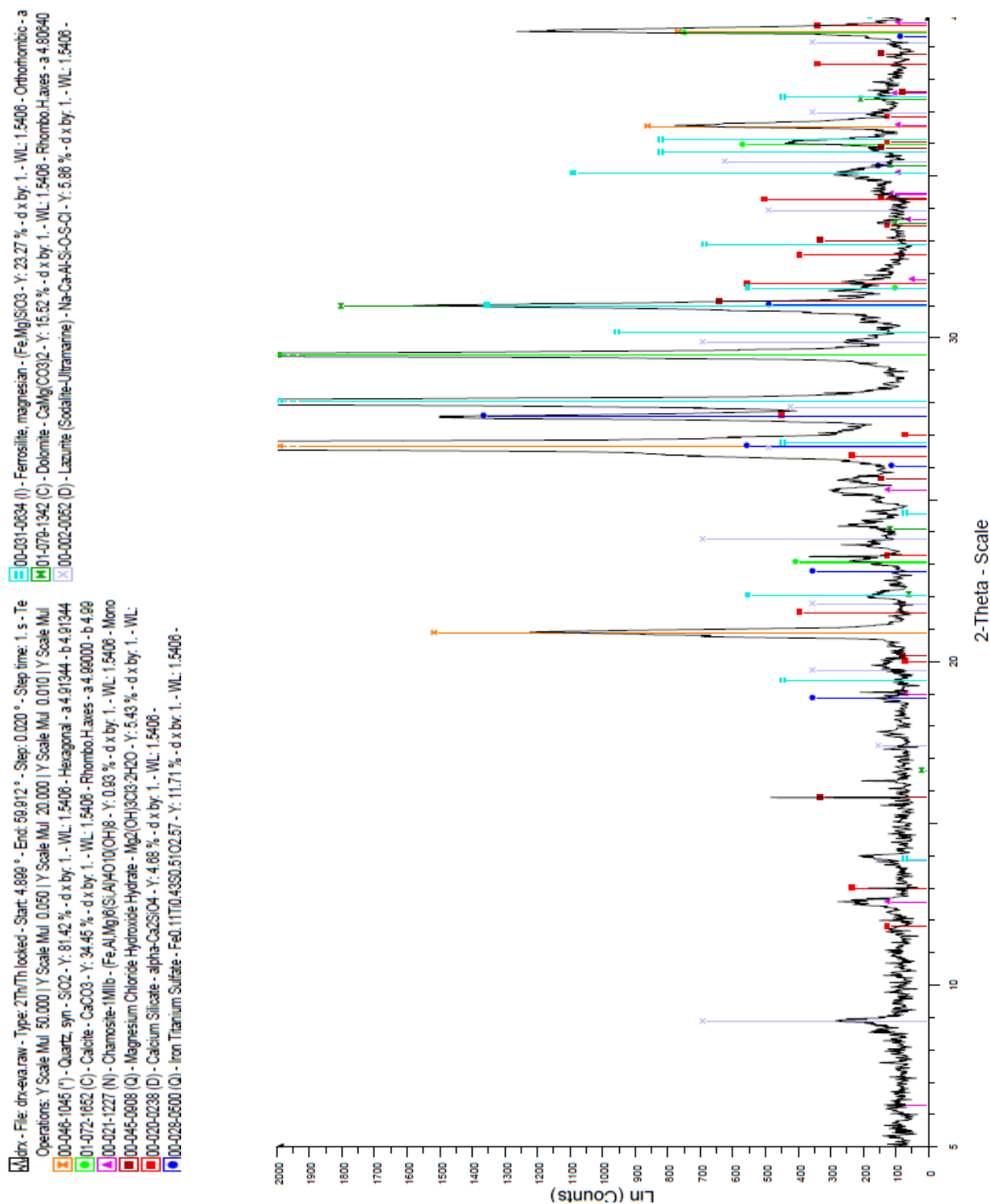


Figura 4.2. Difractograma del sedimento analizado

Desde el punto de vista bacteriológico, se ha analizado la fracción inferior a 2 mm (tamiz 10 ASTM), siendo el resultado negativo.

- Bacterias coliformes: 0 ufc/100 mL
- Streptococos fecales: 0 ufc/100 mL

La caracterización de los sedimentos en cuanto a su contenido en sustancias tóxicas se ha realizado sobre la fracción inferior a 63 μm , debido a que es en esta fracción donde más se acumulan los contaminantes. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.3, junto con los valores límite para la clasificación en los dos niveles de acción establecidos por el CEDEX.

mg/Kg	Fracción inferior a 63 µm	Nivel acción I	Nivel acción II
GRUPO A			
Mercurio	0.21	0.6	3.0
Cadmio	1.5	1.0	5.0
Plomo	11.0	120	600
Cobre	8.5	100	400
Zinc	150	500	3000
Cromo	30.5	200	1000
Níquel	9.5	100	400
Suma de PCB (suma de 7	< 0.03	0.03	0.1
GRUPO B1			
Arsénico	6.6	80	200
PCB totales (congéneres 18, 31, 44, 66/95, 110, 149, 187, 170 + los 7 del grupo anterior)	< 0.03		
Aceites y grasas	502		
Pesticidas organoclorados	<0.05 (cada)		
Compuestos organoclorados extraíbles			
GRUPO B2			
Suma de PAH (hidrocarburos aromáticos policíclicos)	<0.05 (cada)		
Pesticidas organofosforados	<0.5 (cada)		
Compuestos orgánicos de estaño	<0.01 (cada)		
Hidrocarburos totales	<5		

Tabla 4.3. Caracterización de los sedimentos en cuanto a su contenido en sustancias tóxicas

Como se puede apreciar en los resultados de los diferentes análisis el sedimento presenta un porcentaje de arenas superior al 90%, lo que, según recomendaciones del CEDEX, lo haría exento de caracterización química y bioensayos. Adicionalmente se aprecia que en la caracterización de la etapa II, para todos los parámetros, el sedimento se puede clasificar como de categoría I, con la excepción del caso del cadmio, cuya concentración le incluiría dentro de la categoría II.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.

La determinación de potencial zeta por micro-electroforesis se ha llevado a cabo con el dispositivo comercial Zeta Meter 3.0+ (Zeta Meter Inc., New York).

En primer lugar se realizaron unas pruebas preliminares con el objetivo de determinar la relación sólido/líquido óptima que proporciona los valores de potencial zeta más altos en valor absoluto. Para cada material existe un rango de relaciones sólido/líquido en la que los coloides se distinguen claramente y se puede efectuar la medida con el mínimo error. Por otra parte, el ratio que presente un máximo en valor absoluto permitirá discriminar en mayor medida los fenómenos que tengan lugar. Los resultados obtenidos a diferentes relaciones sólido/líquido se presentan en la tabla 4.4 y en la figura 4.3. De ellos se deduce que existe un máximo en la curva de potencial zeta en función de la dilución, que a su vez permitía una buena resolución visual de los coloides y que corresponde a la dilución de 0.002 g/ml, que es la que se ha utilizado en las medidas posteriores. Cabe destacar que se han realizado 10 medidas distintas sobre cada una de las proporciones, encontrándose una repetitividad, dada por el coeficiente de variación, inferior al 6% para el caso seleccionado, que es un valor muy bueno para este tipo de medidas.

	A	B	C	D
Relación sólido/líquido	0,01	0,005	0,002	0,001
Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	102	97,3	48,3	25,5
pH	8,5	8,3	7	6,1
T ($^{\circ}\text{C}$)	21,8	24	22	25,5
Medidas	10	10	10	10
Potencial zeta medio (mV)	-16,4	-23,6	-42,6	-30,2
Desviación estándar	2,29	1,76	2,43	2,35
Coeficiente de variación (%)	13,96	7,46	5,7	7,78

Tabla 4.4: Medidas de potencial zeta del sedimento a distintas diluciones.

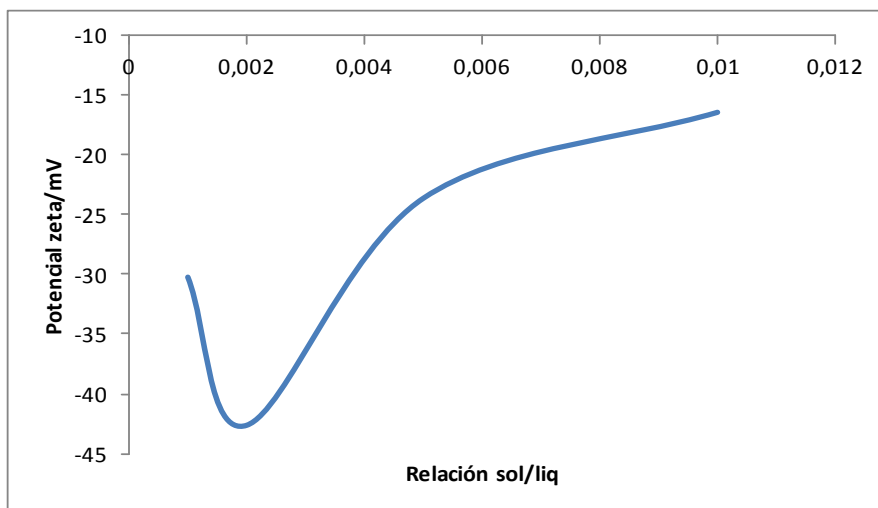


Figura 4.3. Potencial zeta del sedimento en función de la dilución del mismo.

El típico aspecto de los coloides en movimiento bajo la acción del campo eléctrico, vistos a través del microscopio puede verse en la figura 4.4.

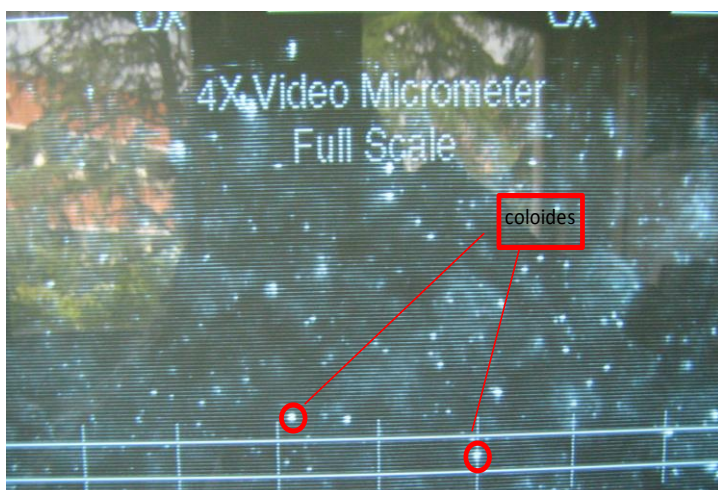


Figura 4.4. Coloides en movimiento bajo la acción del campo eléctrico.

Se han llevado a cabo medidas de potencial zeta de sedimento contaminado y sin contaminar a lo largo de todo el intervalo de pH. Como disoluciones electrolíticas se han utilizado las comentadas en el apartado anterior, es decir, ácidos débiles y agentes capaces de formar complejos con los metales pesados y surfactantes para los compuestos orgánicos. La figura 4.5 representa el comportamiento del sedimento sin contaminar en presencia agua y de las disoluciones electrolíticas utilizadas para eliminar metales pesados en sedimentos o suelos mediante técnicas electrocinéticas.

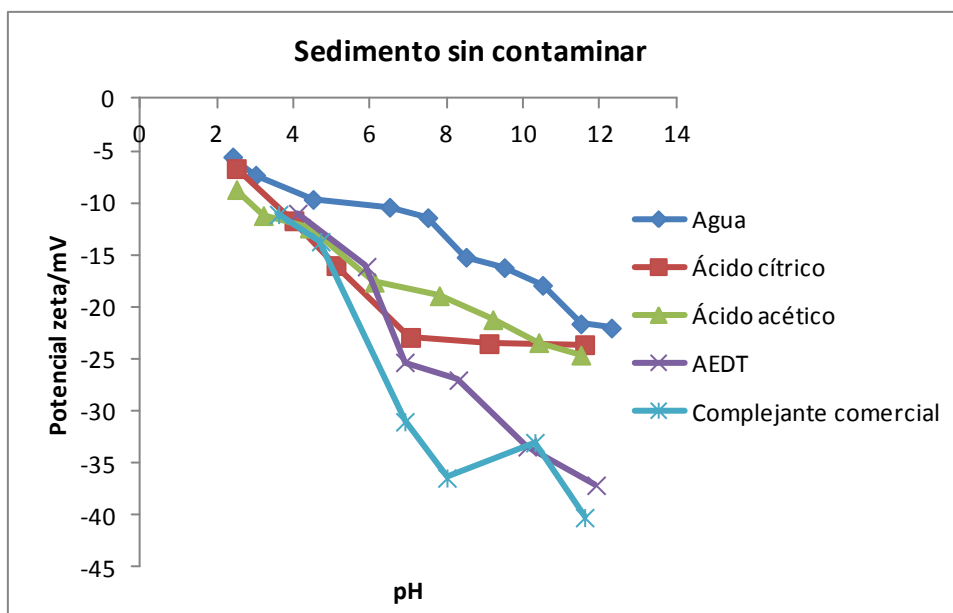


Figura 4.5. Potencial zeta del sedimento sin contaminar con agua destilada y con diferentes disoluciones electrolíticas.

El pH inicial de la disolución de sedimento en agua destilada es 8.5 mientras que el pH inicial de las demás disoluciones es menor dado el carácter ácido de los electrolitos.

Como se observa en la gráfica, en todos los casos los valores de potencial zeta son negativos. A pH ácido, por debajo de 4, los valores de potencial zeta que se obtienen son muy similares para todas las disoluciones siendo el valor más bajo el del agua. A medida que el pH aumenta las diferencias de potencial zeta que se establecen entre todas las disoluciones y el agua aumentan. En todos los casos la curva correspondiente al agua queda por encima de las de las disoluciones, es decir, con valores menores de potencial zeta en valor absoluto. La tendencia en relación con el pH es la esperada para este tipo material en que se produce un aumento en el valor absoluto con signo negativo al aumentar el pH. La excepción se encuentra en el caso del ácido cítrico en que a partir de pH 7 prácticamente no se produce variación del potencial hacia valores más negativos al aumentar el pH. El potencial zeta más alto en valor absoluto se obtiene para pH básico con el agente complejante comercial.

Del mismo modo se ha medido el potencial zeta del sedimento sin contaminar en presencia de los distintos surfactantes que se han utilizado para eliminar los contaminantes orgánicos. Los resultados se muestran en la figura 4.6. En esta figura, también está representado el comportamiento del material en presencia del agente

complejante comercial anteriormente utilizado con el objetivo de evaluar las posibilidades de su utilización en el tratamiento de la contaminación orgánica.

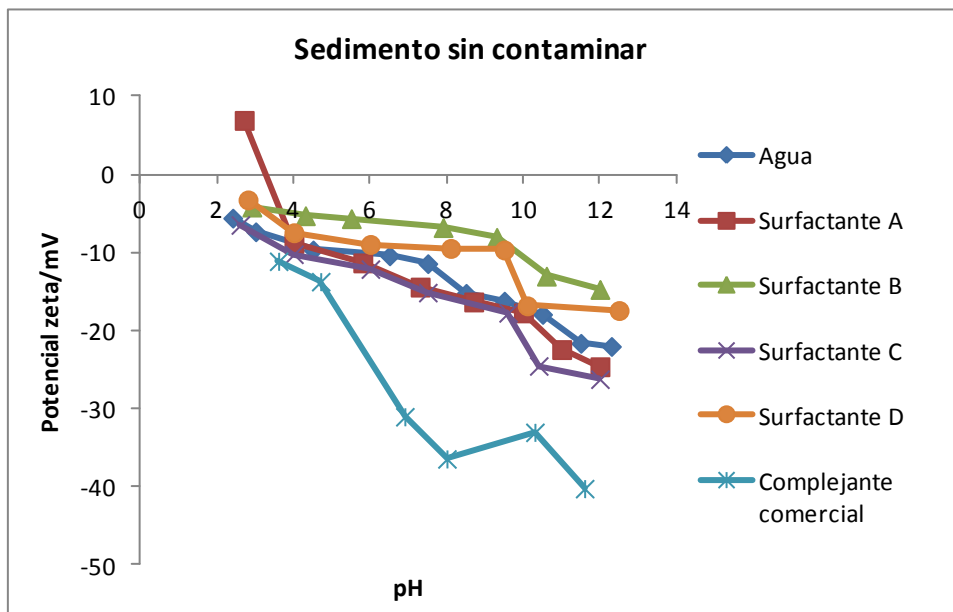


Figura 4.6. Potencial zeta del sedimento sin contaminar en agua y con los diferentes surfactantes y con el complejante comercial.

En este caso el pH inicial de todas las disoluciones es similar, con valores situados entre 8 y 9. En general los valores de potencial zeta obtenidos son negativos, exceptuando el caso del surfactante A, en el que se produce una inversión del potencial zeta para pH ácido, es decir se obtienen valores de potencial zeta positivos. Para ese mismo surfactante, en el resto de la escala de pH, no se da una modificación sustancial respecto al valor en agua, al igual que ocurre con el surfactante C. Al utilizar el surfactante B, los valores del potencial zeta obtenidos son menores en valor absoluto para todos los pH que con el sedimento suspendido en agua, esto también sucede con el surfactante D. Así, el mayor valor del potencial zeta, en valor absoluto, obtenido para las 5 disoluciones ensayadas, que corresponden al valor de pH más alcalino, más favorable, es el correspondiente al surfactante C. Como se puede ver en la figura, los valores de potencial zeta obtenidos con el complejante comercial son siempre mayores, en valor absoluto, que los obtenidos con los surfactantes y con el agua.

Con el sedimento contaminado se han realizado los mismos ensayos que con el sedimento limpio. En una primera etapa, se ha estudiado la posible influencia de cada uno de los metales en la modificación de los valores de la doble capa eléctrica de las paredes de los poros. Posteriormente se ha medido el potencial zeta del sedimento

contaminado con todos los metales simultáneamente. En la figura 4.7 se presentan los valores de potencial zeta del sedimento contaminado con cada uno de los metales, de forma aislada, así como del sedimento conteniendo todos ellos de forma conjunta, en comparación con los del sedimento limpio, para el sedimento disperso en agua.

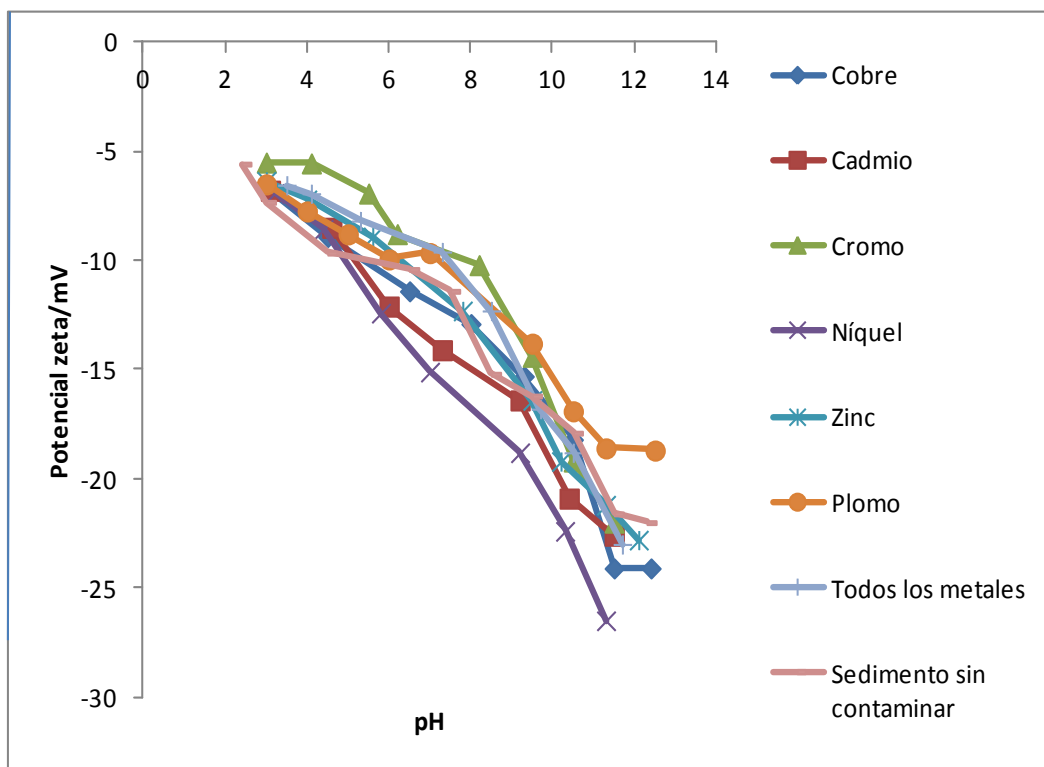


Figura 4.7. Potencial zeta de cada metal por separado y en conjunto en agua destilada.

Los pHs iniciales de cada una de las disoluciones están comprendidos dentro del rango 8-10. Sin adición de ácido ni base, los valores de potencial zeta son respectivamente de -13.6, -15.3, -16.4, -15.1, -10.2 y -13.8 mV para el plomo, cobre, cadmio, níquel, cromo y zinc respectivamente. Dentro de las pequeñas variaciones, para todos los metales excepto el plomo, a pH básico el valor del potencial zeta es más negativo que para el sedimento limpio, comportamiento que se invierte a pH ácido.

Al igual que en el apartado anterior se realizaron medidas de potencial zeta para sedimento contaminado con metales en agua y en el resto de disoluciones electrolíticas. Los resultados se presentan en la figura 4.8.

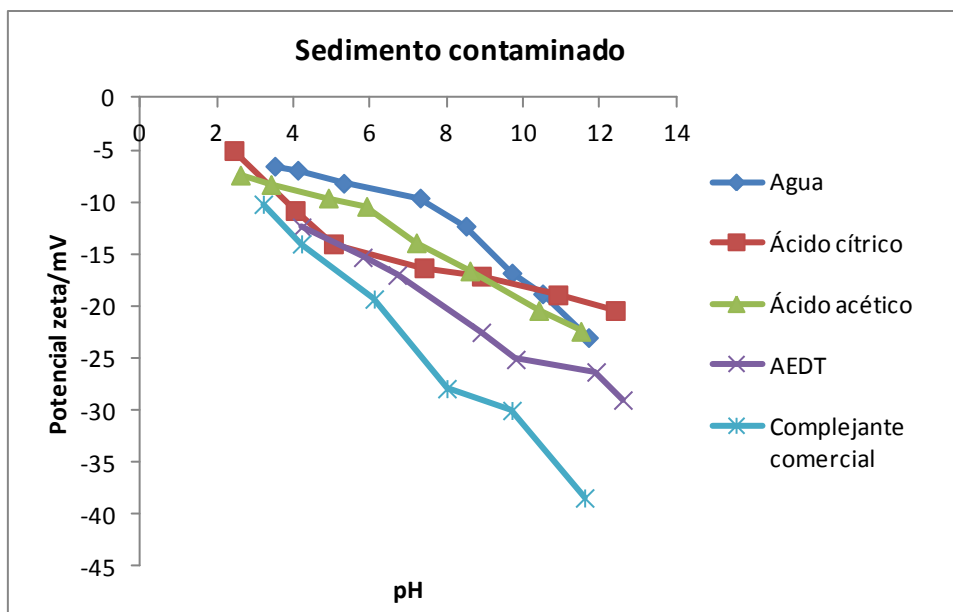


Figura 4.8. Potencial zeta del sedimento contaminado con metales pesados en agua y con las diferentes disoluciones electrolíticas.

El pH inicial de la disolución resultante de sedimento contaminado con todos los metales en agua tiene un valor aproximado de 7. Los pH para el resto de disoluciones son menores dado el carácter ácido de las disoluciones. En el caso del AEDT y de complejante comercial los valores de potencial zeta son claramente mayores en valor absoluto en todo el rango de pH que para el agua. Al igual que en el caso del sedimento limpio, el potencial zeta más elevado en valor absoluto se obtiene utilizando como agente modificador de la doble capa eléctrica el complejante comercial.

La figura 4.9 muestra los resultados de potencial zeta para el sedimento contaminado con gasóleo en agua y con los diferentes surfactantes. El pH inicial de la disolución de sedimento contaminado en disolución con surfactante es de 9, 8.5, 9 y 9.1 respectivamente para los surfactantes A, B, C y D, para el caso del complejante comercial el pH inicial identificado es de más bajo debido al carácter ácido del mismo.

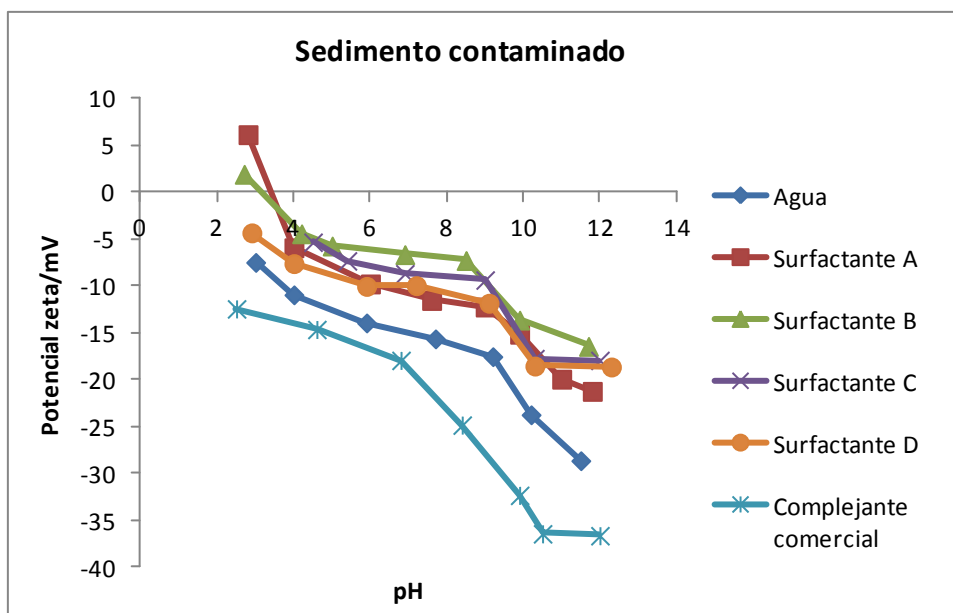


Figura 4.9. Potencial zeta del sedimento contaminado con gasóleo en agua y en presencia de los diferentes surfactantes y del complejante comercial.

En la figura 4.9 se observa que al estar el sedimento contaminado el potencial zeta más alto en valor absoluto se obtiene al tratar la muestra con complejante comercial y luego con agua. Este comportamiento difiere un poco del obtenido con las muestras de sedimento sin contaminar, en aquellas el potencial zeta más elevado se obtenía con el surfactante C.

Como se ha señalado con anterioridad, es frecuente encontrar sedimentos dragados en los que están presentes contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos por ello, se ha medido el potencial zeta del material dragado con y sin contaminantes en presencia de agua destilada. También se ha medido la evolución del potencial zeta del material contaminado con metales pesados y gasóleo de locomoción en presencia de una disolución formada por una mezcla de ácido acético y surfactante C. En esta mezcla, el ácido acético hace de disolución electrolítica necesaria para movilizar los metales pesados, mientras que el surfactante no iónico se encarga de la eliminación de los compuestos orgánicos. Los resultados de estos ensayos pueden verse en la figura 4.10.

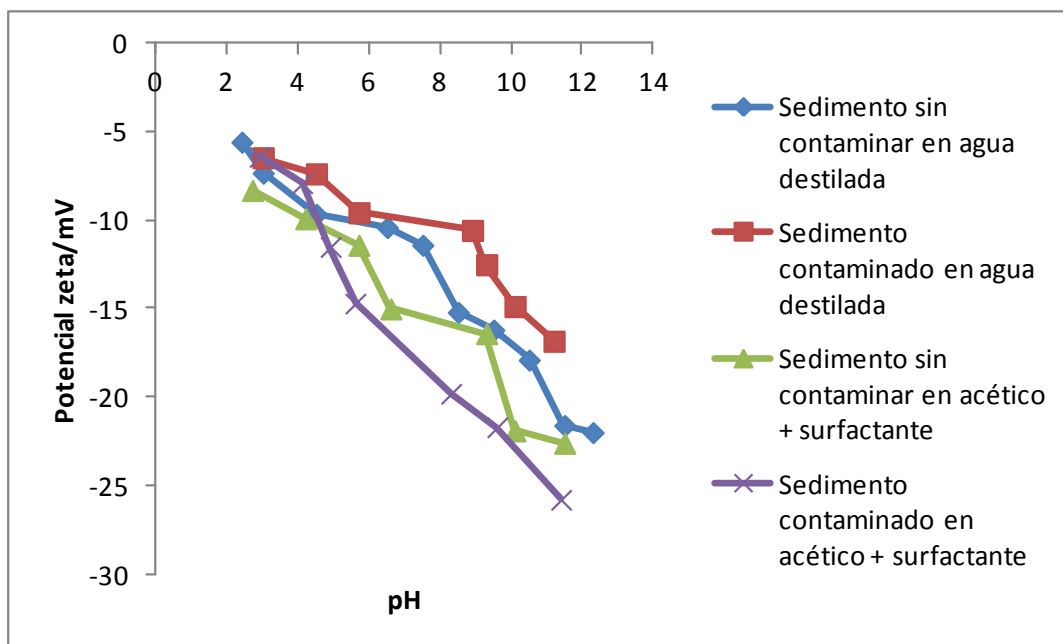


Figura 4.10. Evolución del potencial zeta del material dragado contaminado, con metales pesados y gasóleo, y sin contaminar en presencia de agua y de una disolución formada por una mezcla de ácido acético 0,5M y surfactante C (0,1%).

En el caso del agua destilada, los valores obtenidos son más negativos cuando el material no contiene contaminantes. Por otro lado, cuando se usan los agentes electrolíticos, los valores del potencial zeta obtenidos son más negativos en presencia de contaminantes. Es necesario señalar que las diferencias de potencial zeta encontradas entre el material contaminado y no contaminado se acentúan cuando el pH adquiere valores alcalinos.

La comparación entre los valores de material contaminado y sin contaminar en presencia de los diferentes agentes electrolíticos puede verse en las figuras 4.11 y 4.12.

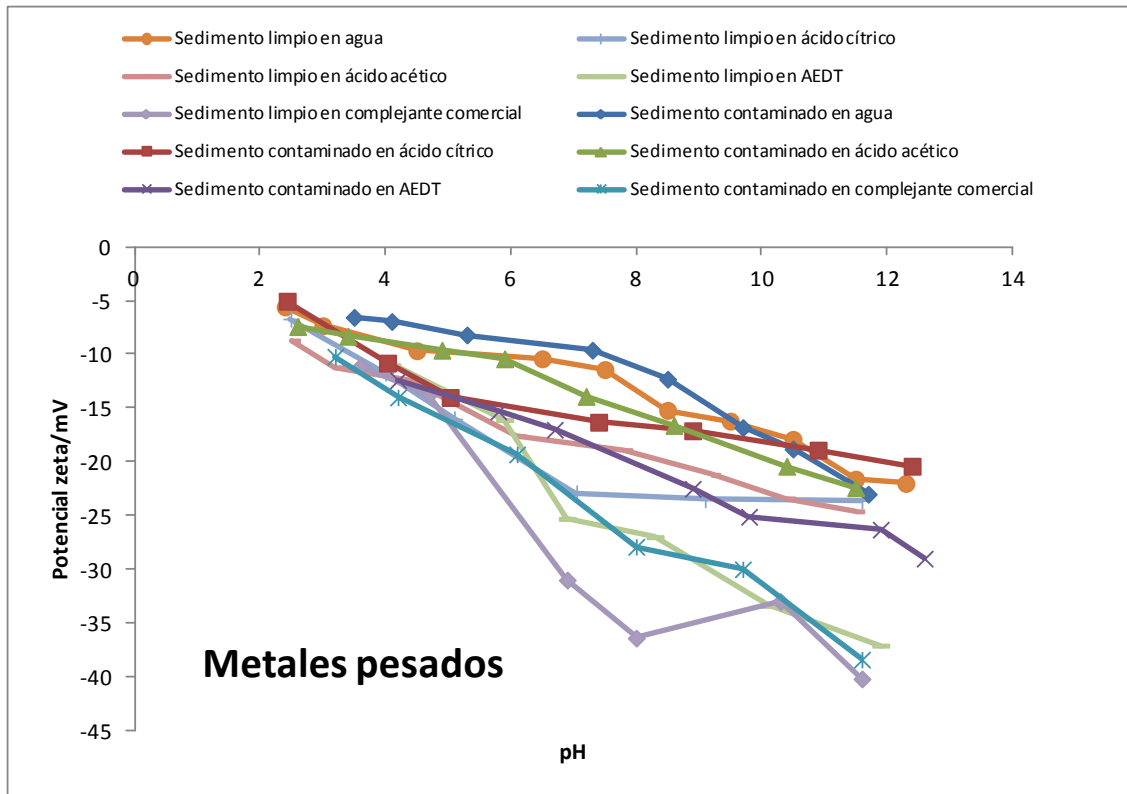


Figura 4.11. Comparación entre los valores de potencial zeta obtenidos por micro-electroforesis para el material dragado con y sin contaminación por metales pesados en presencia de los diferentes agentes electrolíticos.

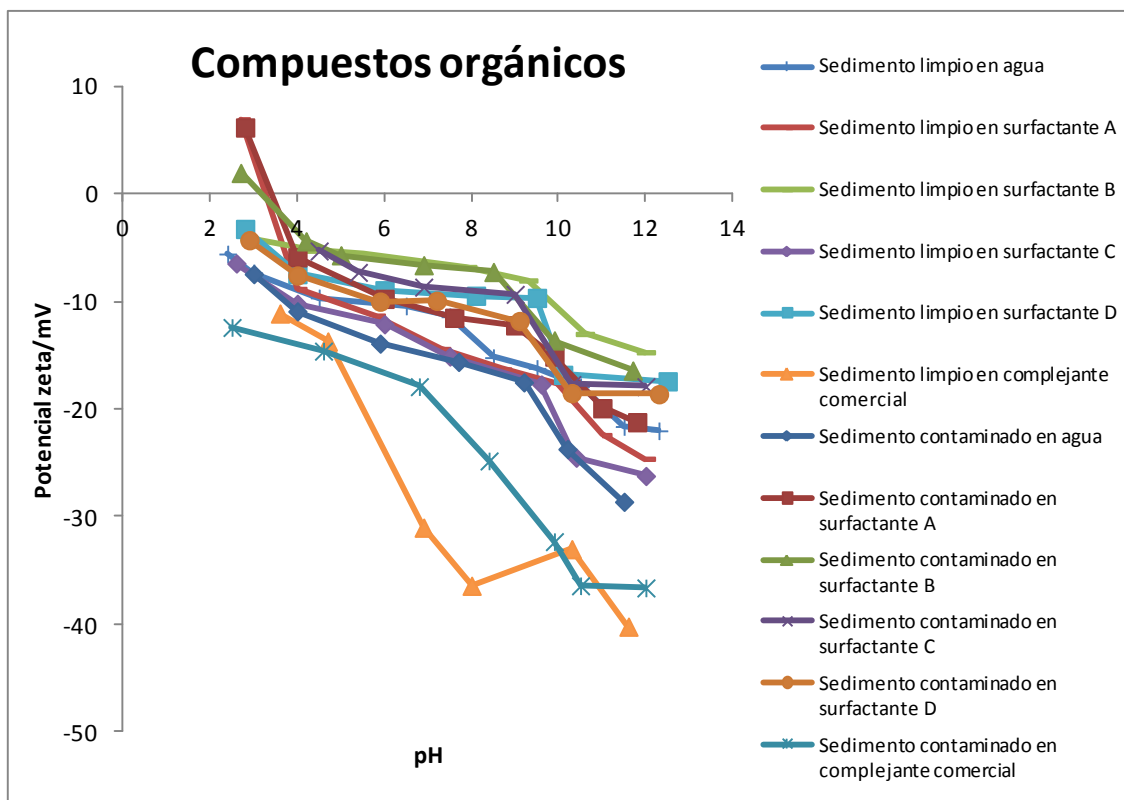


Figura 4.12. Comparación entre los valores de potencial zeta obtenidos por microelectroforesis para el material dragado con y sin contaminación por compuestos orgánicos en presencia de los diferentes agentes electrolíticos.

Los valores de potencial zeta del material limpio, sin adición de ácido o base, en función del pH y de la conductividad de las diferentes disoluciones, incluida el agua pueden verse en la figura 4.13, donde se puede comprobar que no existe relación alguna entre estos parámetros. Los valores de conductividad obtenidos al utilizar los surfactantes son muy similares a los obtenidos con el agua destilada, esto confirma el carácter no iónico de los surfactantes. En cambio, la conductividad obtenida para el complejo comercial se aproxima a la obtenida con los agentes electrolíticos específicos para la eliminación de metales pesados.

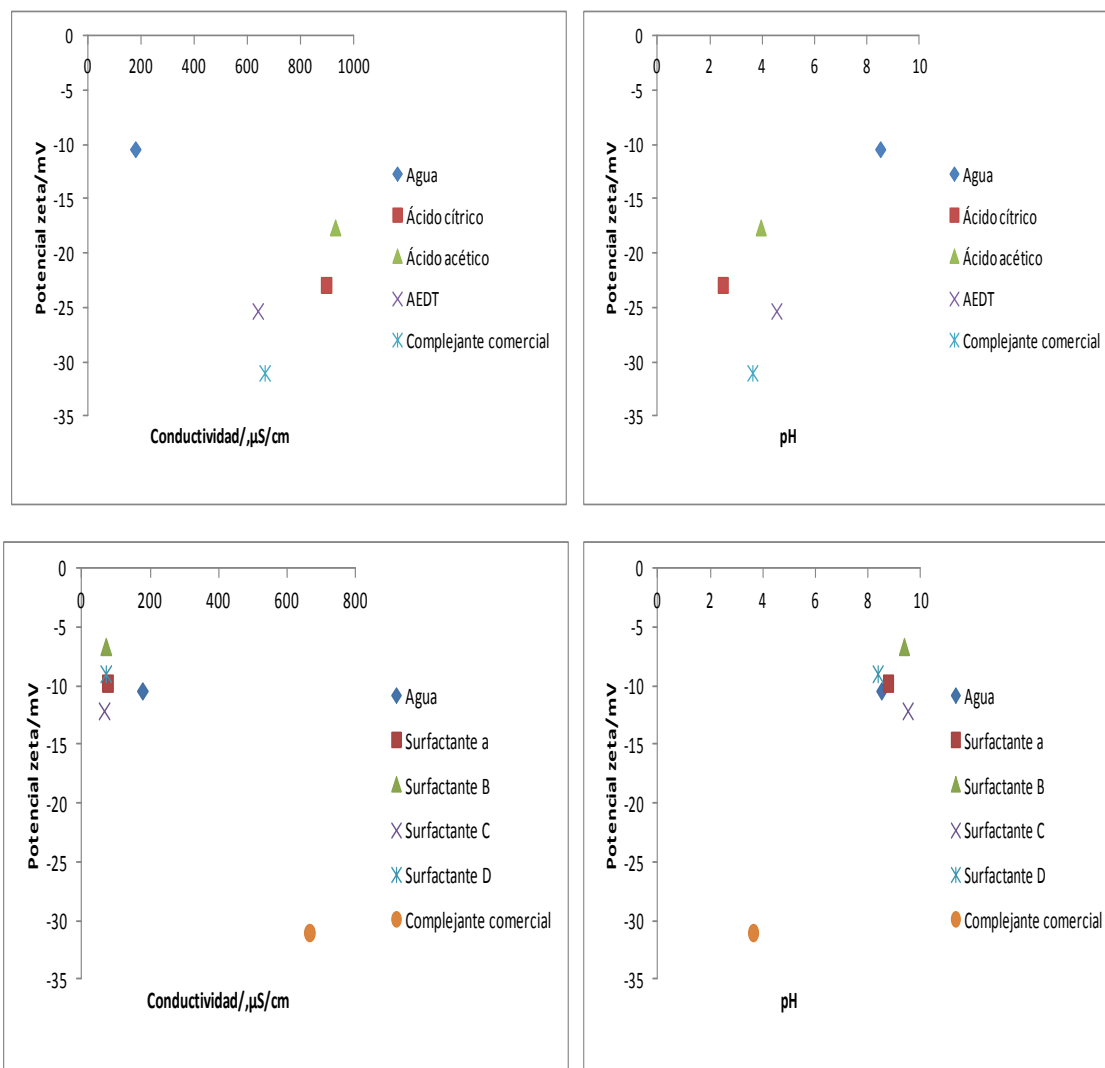


Figura 4.13. Potencial zeta del material sin contaminar en función de la conductividad y del pH de las diferentes suspensiones.

4.3 ADSORCIÓN DE LOS CONTAMINANTES SOBRE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL DRAGADO.

Los resultados de adsorción de los metales pesados sobre el material dragado están representados en la figura 4.14.

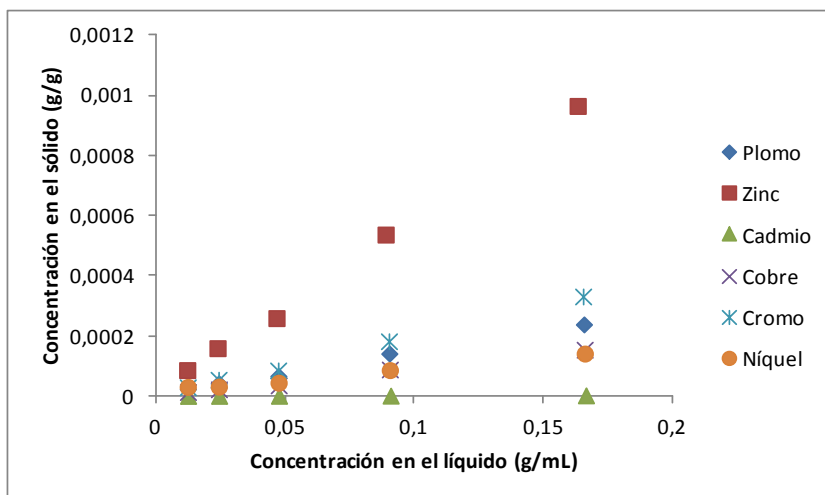


Figura 4.14. Adsorción de los metales pesados sobre las paredes del sedimento.

Los resultados de adsorción de gasóleo de locomoción sobre el material dragado se muestran en la figura 4.15, donde se está representada la concentración de gasóleo de locomoción en el material al principio del ensayo y después de la filtración a vacío, frente a la concentración de este contaminante en el líquido.

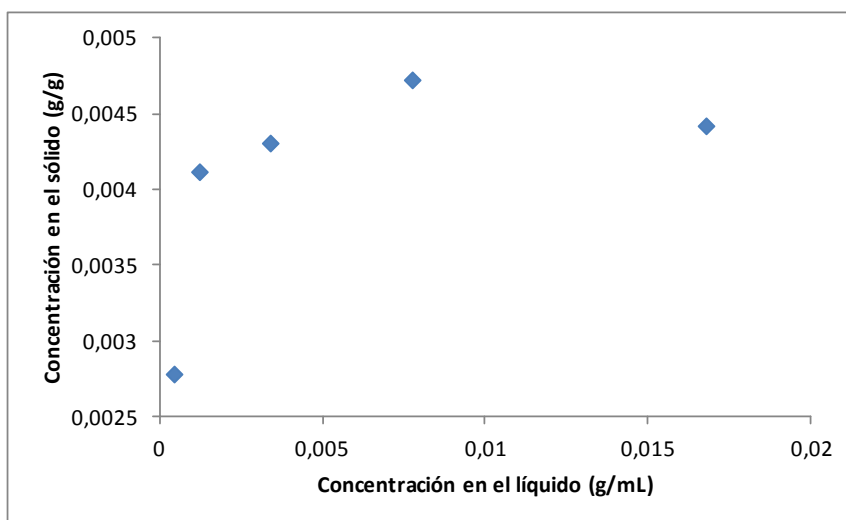


Figura 4.15. Isotherma de adsorción de gasóleo sobre el material dragado

Los ensayos de adsorción, tanto de metales pesados como de compuestos orgánicos, se han realizado a $24 \pm 3^\circ\text{C}$.

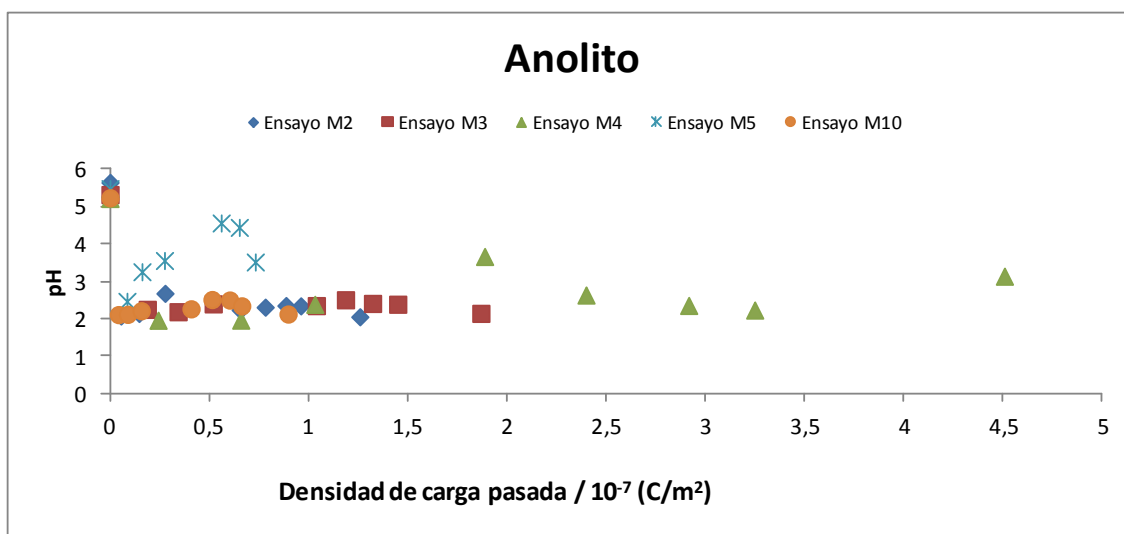
4.4. DESCONTAMINACIÓN ELECTROCINÉTICA DEL MATERIAL DRAGADO.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos en el tratamiento del material dragado descontaminado, tanto con celda electroquímica como con el dispositivo portátil.

4.4.1. Metales pesados

Se llevaron a cabo 13 ensayos de descontaminación en celda electroquímica, utilizando agua destilada y diferentes agentes potenciadores de los fenómenos electrocinéticos. También se analizó la viabilidad de someter al sedimento a un tratamiento previo al proceso electroquímico, en este caso utilizando una disolución de ácido húmico.

Como se ha comentado anteriormente, al aplicar un campo eléctrico sobre un material poroso se producen cambios en el pH del sistema. Debido a las reacciones que tienen lugar en los electrodos tiene lugar una acidificación del ánodo y un aumento del pH en el cátodo. Esta evolución del pH puede verse en la figura 4.16 en la que, a modo de ejemplo, se representa el pH en función de la densidad de carga pasada en ambos polos para 5 de los ensayos: el realizado con agua destilada, a modo de referencia, y los llevados a cabo con ácido cítrico, ácido acético, AEDT y ácido húmico. Se han seleccionado estos ensayos por ser los más representativos. En el resto de pruebas realizadas se utilizaron diferentes combinaciones de estos agentes.



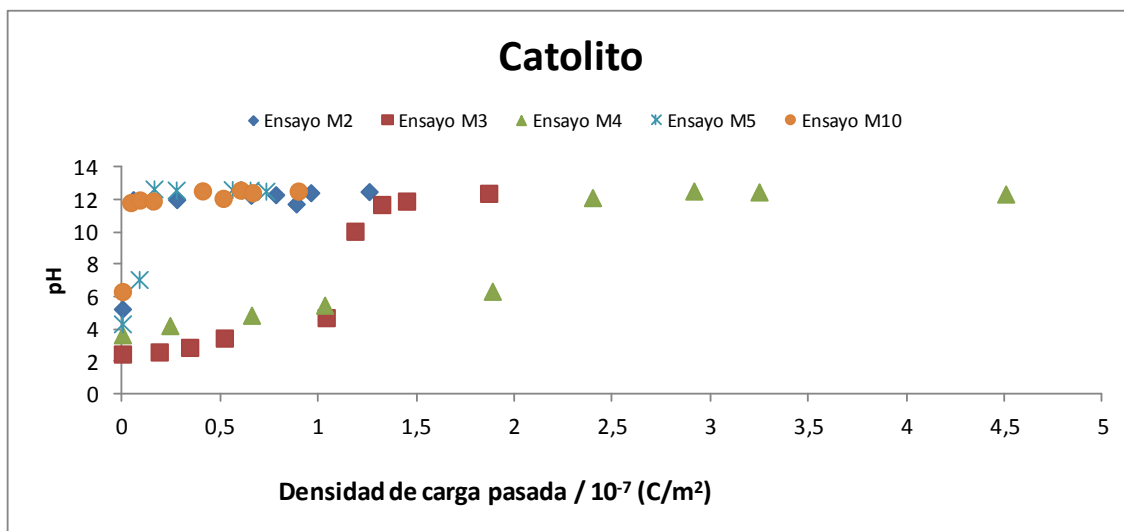
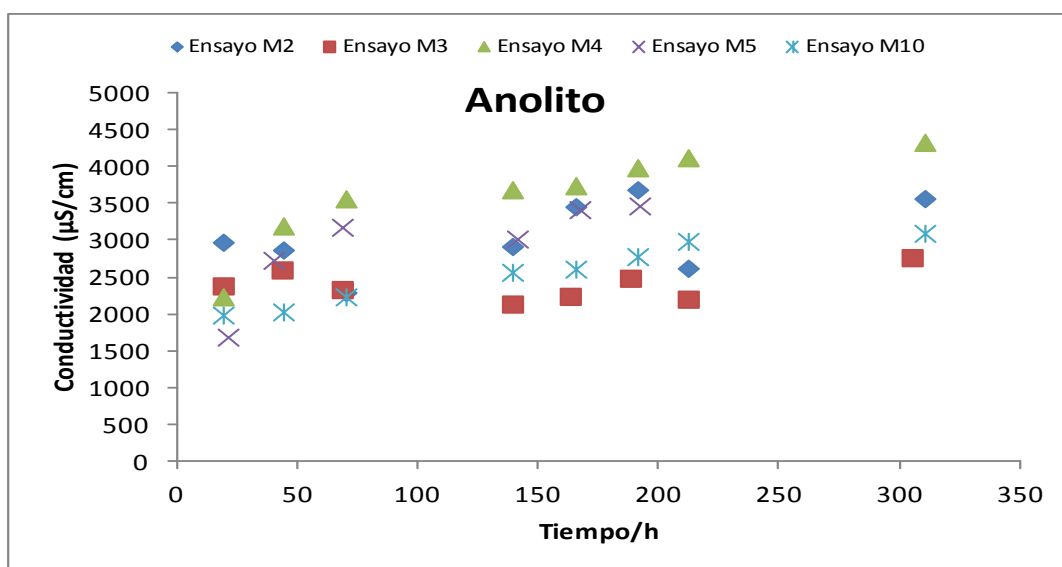


Figura 4.16. Evolución del pH en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.

En la figura 4.16 se puede apreciar que la evolución del pH en el anolito es similar en los 5 ensayos representados, excepto en el caso del AEDT (ensayo M5). El pH disminuye en el ánodo a causa de los protones generados por la hidrólisis del agua, mientras que en el cátodo estas reacciones producen aniones OH, con el consiguiente aumento en el pH.

También se siguió la evolución de la conductividad en ambos compartimentos de la celda de electroquímica, esta evolución puede verse en la figura 4.17.



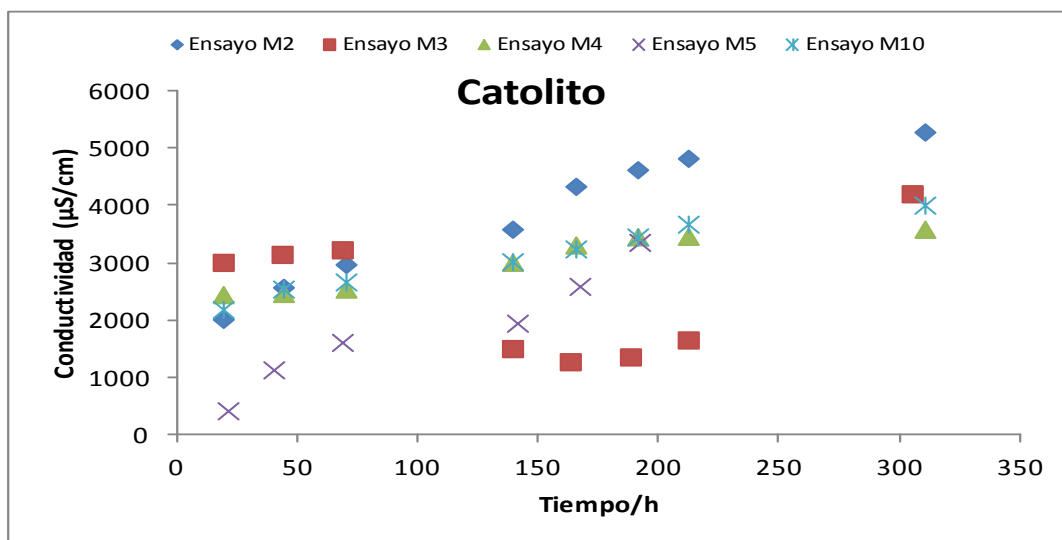


Figura 4.17. Evolución de la conductividad en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.

Al medir la conductividad eléctrica, en general, se observa que la aumenta según transcurren los ensayos, excepto en el caso del ácido cítrico (ensayo M3). En este ensayo, en el anolito se mantiene prácticamente constante y en el catolito llega incluso a disminuir.

El EOF acumulado al final de cada uno de los ensayos de descontaminación se ha representado en función de la duración de los mismos y se presenta en la figura 4.18.

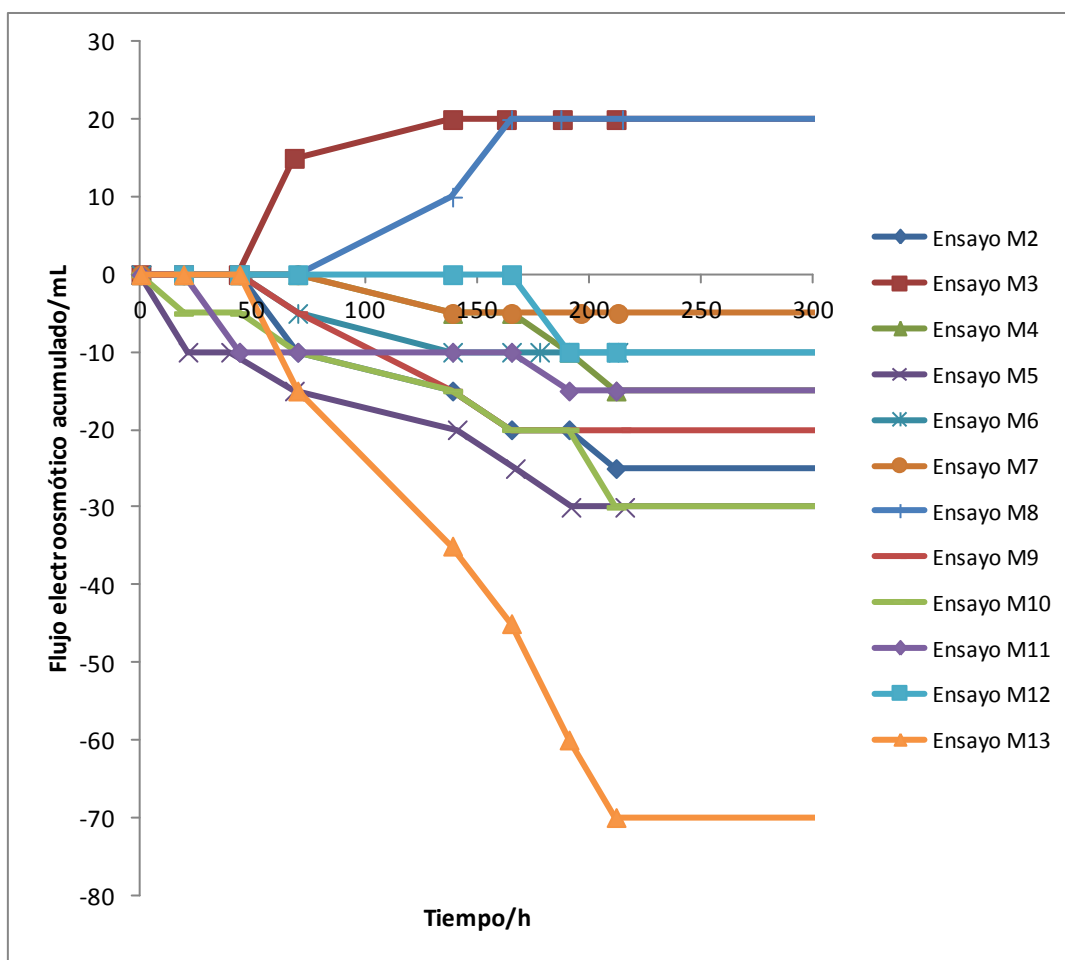


Figura 4.18. EOF acumulado al final de cada ensayo de descontaminación.

El signo negativo del EOF únicamente indica que el movimiento del líquido ha sido en dirección al ánodo de la celda. En esta figura se puede ver la influencia del ácido húmico en la magnitud de este flujo (ensayos M10, M11 y M13).

Conocido el EOF, a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, se puede determinar el potencial zeta del sistema. Esta forma de determinar el potencial zeta es alternativa a las medidas de micro-electroforesis anteriormente descritas, obteniéndose valores bastante diferentes los obtenidos a través de esta técnica, estas diferencias son debidas a una serie de factores que se comentarán con detalle más adelante.

Los valores máximos y medios de potencial zeta obtenidos por electroósmosis pueden verse en las figuras 4.19 y 4.20.

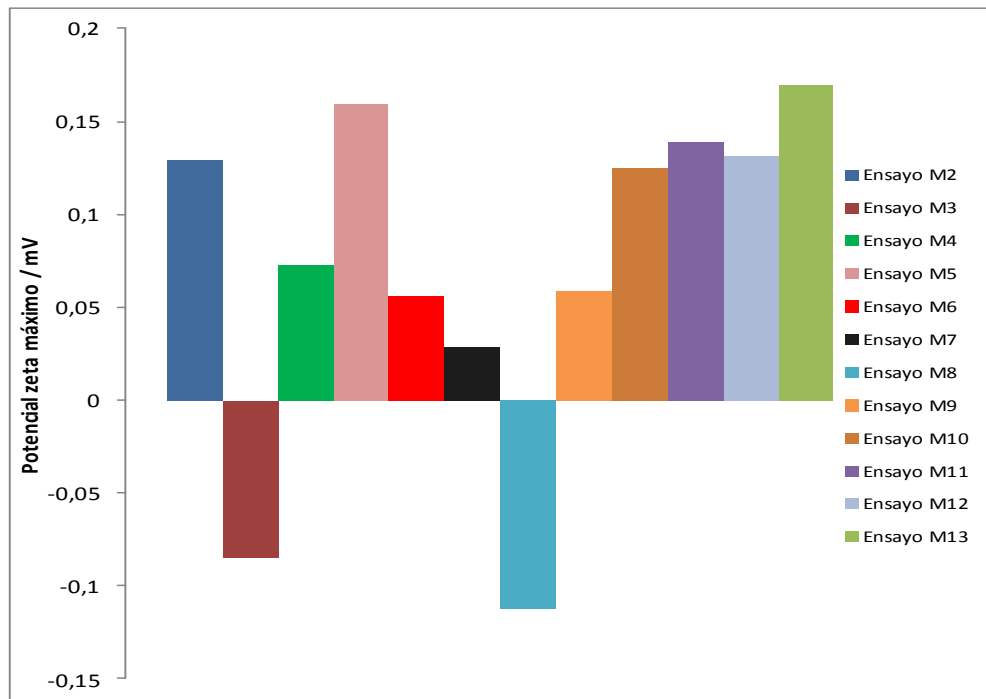


Figura 4.19. Valores máximos de potencial zeta (a partir del máximo EOF en cada ensayo).

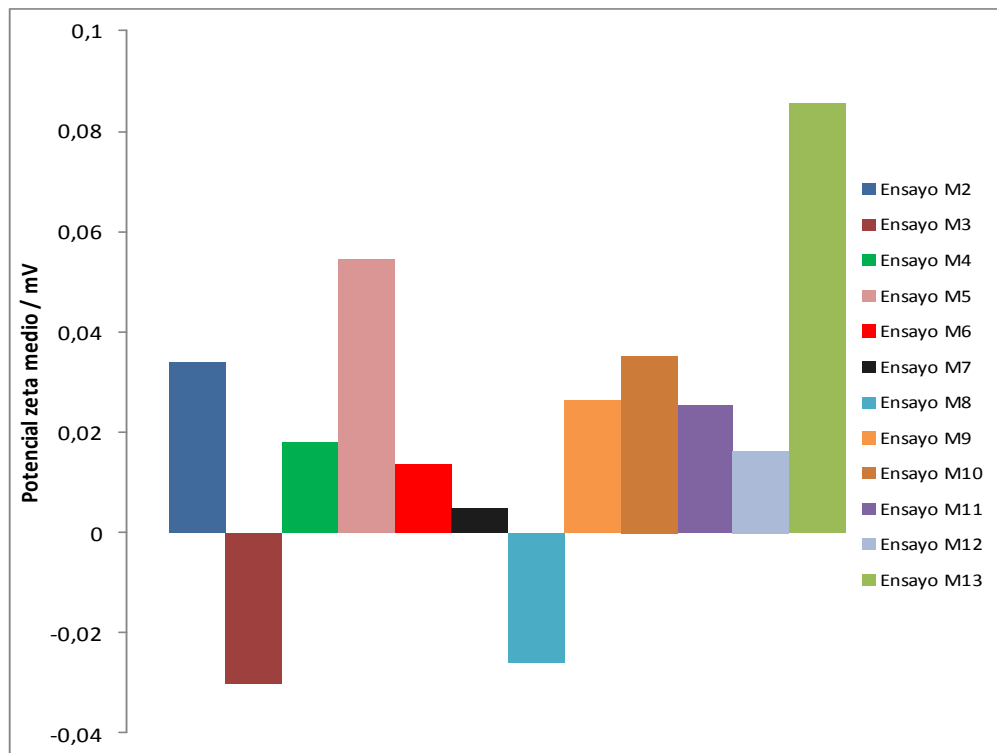


Figura 4.20. Valores medios de potencial zeta (a partir del EOF medio en cada ensayo).

En todas estas figuras no está representado el ensayo M1 ya que al no haber campo eléctrico no se produce movimiento de líquido por electroósmosis y no es posible calcular el potencial zeta.

Como se puede ver en la figura 4.19 el potencial zeta más elevado en valor absoluto se obtiene al utilizar AEDT como catolito (ensayos M5 y M13). Al utilizar ácido húmico también se obtiene un potencial zeta elevado (ensayo M10), siendo necesario resaltar el valor alto obtenido al realizar un tratamiento previo del material con este mismo ácido (ensayos M11, M12 y M13). Contrario a lo que era de esperar se obtiene un valor bastante pequeño al utilizar ácido acético en comparación con el obtenido con agua destilada.

El signo del potencial zeta dependerá del sentido que tome el EOF, si se dirige hacia el ánodo el potencial será positivo, en cambio, si se dirige hacia el cátodo será negativo. En la figura 4.20 se puede ver que el EOF se dirige hacia el cátodo y por lo tanto el potencial zeta medido es negativo, en los ensayos M3 y M8, utilizando ácido cítrico como disolución electrolítica.

Como el EOF es un parámetro que varía a lo largo del ensayo es de suponer que el potencial zeta también lo hará, esto se demuestra en la figura 4.21. En esta figura se ha vuelto a tomar como ejemplo los cinco ensayos anteriores.

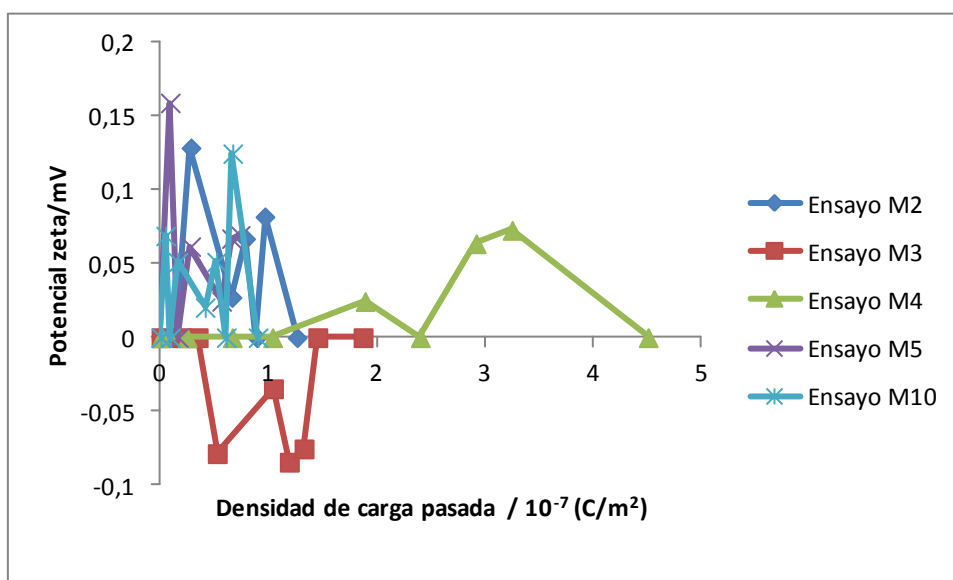


Figura 4.21. Evolución del potencial zeta calculado a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.

En esta figura puede verse que la densidad de carga registrada al finalizar el ensayo llevado a cabo con ácido acético (ensayo M4) es superior a las demás. El ensayo M4 será el que proporcione los valores globales más altos de extracción de contaminantes, como se señalará más adelante.

La evolución de la intensidad de corriente a lo largo de los ensayos de descontaminación se ha registrado en función del tiempo de ensayo. Esta evolución puede verse en la figura 4.22.

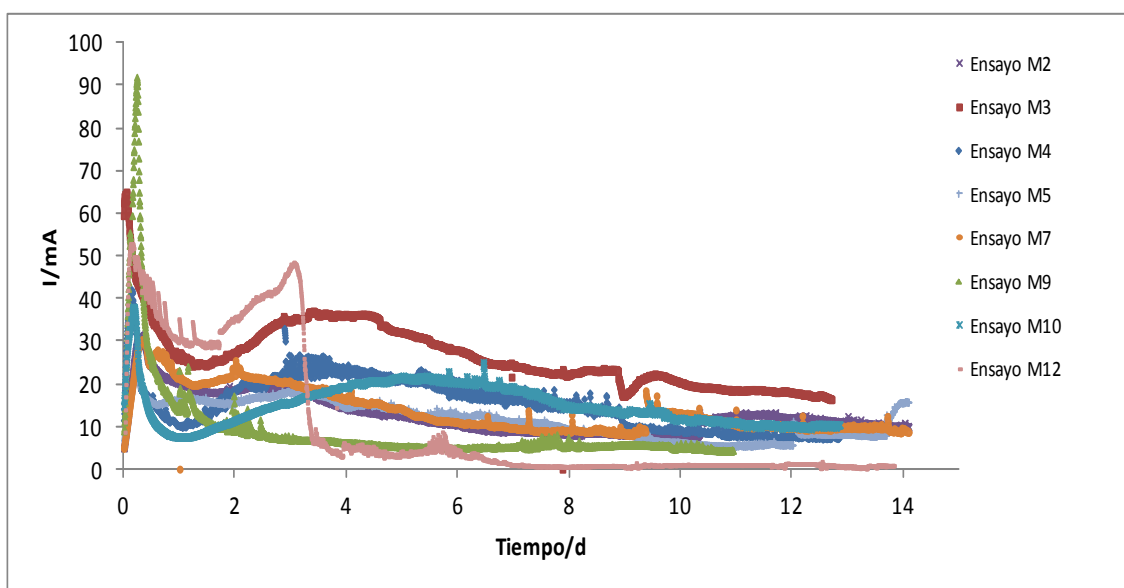


Figura 4.22. Evolución de la intensidad de corriente en función de la duración de los ensayos.

Los máximos en las curvas de intensidad de corriente corresponden con picos en el EOF que, como se puede ver, suelen ocurrir en las primeras fases del ensayo. A lo largo de los ensayos existen muchas fluctuaciones en la intensidad de corriente debidas a procesos que ocurren en el interior del material o de las disoluciones. Para mayor claridad, en la figura 4.22 no se han incluido las representaciones de algunos de los ensayos, considerándose los perfiles de los presentados como representativos de los obtenidos en toda la serie.

En la figura 4.23 se puede ver, a modo de ejemplo, la evolución de la intensidad de corriente junto al pH para dos de los ensayos realizados, uno con EOF en dirección al cátodo y por tanto potencial zeta negativo (ácido cítrico) y otro con flujo hacia el ánodo y potencial zeta positivo (ácido húmico).

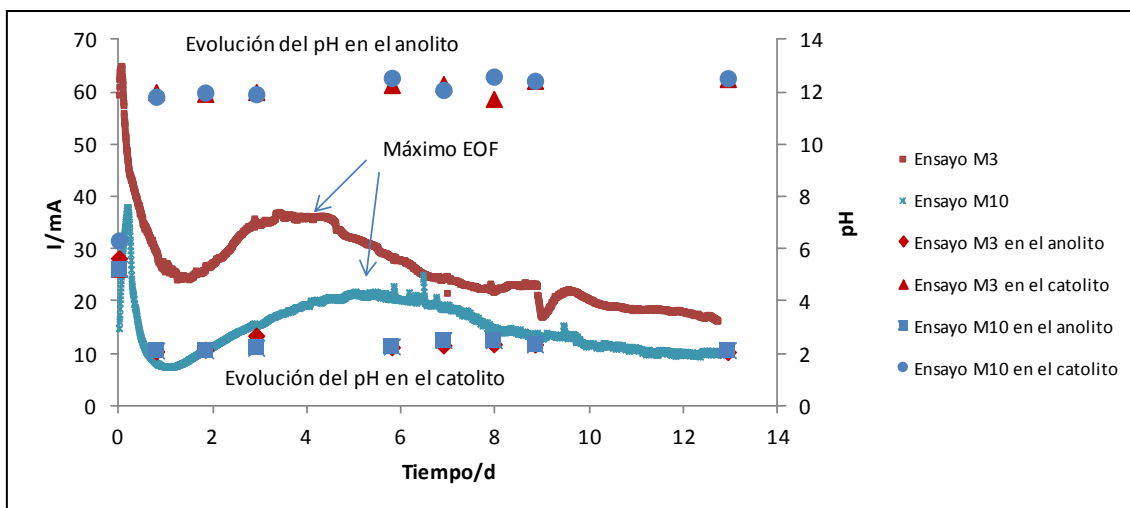


Figura 4.23. Evolución de la intensidad de corriente y el pH.

La evolución del pH es similar en ambos casos lo que parece indicar que no es el único factor que puede influir en el cambio de signo del potencial zeta.

Los resultados finales de eliminación de los diferentes metales, transcurridos 14 días de ensayo, obtenidos en cada uno de los ensayos realizados pueden verse en la tabla 4.5 y están representados en la figura 4.24.

Ensayo	Anolito	Catolito	Extracción máxima (%)					
			Cu	Cd	Cr	Pb	Ni	Zn
M1	Agua destilada	Agua destilada	-	-	-	-	-	-
M2	Agua destilada	Agua destilada	2	24	9	0	75	29
M3	Agua destilada	Ácido cítrico 0,3M	16	64	1	14	48	35
M4	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	26	64	14	27	89	81
M5	Agua destilada	AEDT 0,1M	0	0	6	63	45	58
M6	Agua destilada	Ácido acético 0,2M	19	0	19	11	33	23
M7	Agua destilada	Ácido acético 0,05M	5	0	20	0	0	2
M8	Ácido cítrico 0,3M	Ácido cítrico 0,3M	22	0	74	2	58	48
M9	Ácido acético 0,1M	Ácido acético 0,1M	23	64	47	42	54	53
M10	Agua destilada	Ácido húmico 1g/L	13	64	41	11	85	63
M11	Agua destilada	Ácido acético 0,1M	8	64	6	8	60	19
M12	Ácido acético 0,1M	Ácido acético 0,1M	19	74	18	17	67	33
M13	Agua destilada	AEDT 0,5M	62	0	70	53	23	47

Tabla 4.5. Resultados de extracción para cada uno de los ensayos después del tratamiento electrocinético.

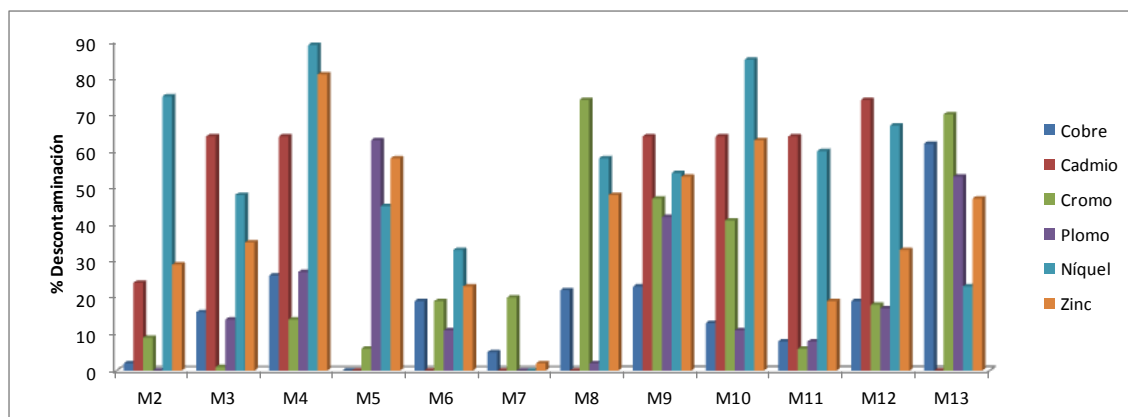


Figura 4.24. Extracción de los metales pesados en cada uno de los ensayos de descontaminación.

También se ha calculado la extracción máxima en cada ensayo en función de la densidad de carga pasada, para ello se ha dividido el porcentaje de descontaminación obtenido para cada metal en cada uno de los ensayos por la densidad de carga registrada al finalizar el proceso en C/m^2 . Los resultados se muestran en la tabla 4.6 y se representan en la figura 4.25.

Extracción máxima en función de la densidad de carga pasada (%)								
Ensayo	Anolito	Catolito	Cu	Cd	Cr	Pb	Ni	Zn
M1	Agua destilada	Agua destilada	-	-	-	-	-	-
M2	Agua destilada	Agua destilada	2	19	7	0	60	23
M3	Agua destilada	Ácido cítrico 0,3M	9	34	1	7	26	19
M4	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	6	14	3	6	20	18
M5	Agua destilada	AEDT 0,1M	0	0	8	86	62	79
M6	Agua destilada	Ácido acético 0,2M	10	0	10	6	18	12
M7	Agua destilada	Ácido acético 0,05M	4	0	18	0	0	2
M8	Ácido cítrico 0,3M	Ácido cítrico 0,3M	21	0	72	2	57	47
M9	Ácido acético 0,1M	Ácido acético 0,1M	13	37	27	24	31	31
M10	Agua destilada	Ácido húmico 1g/L	14	71	46	12	95	70
M11	Agua destilada	Ácido acético 0,1M	6	47	4	6	44	14
M12	Ácido acético 0,1M	Ácido acético 0,1M	19	72	18	17	65	32
M13	Agua destilada	AEDT 0,5M	12	0	14	11	5	9

Tabla 4.6. Resultados de extracción, en función de la densidad de carga pasada, para cada uno de los ensayos después del tratamiento electroquímico.

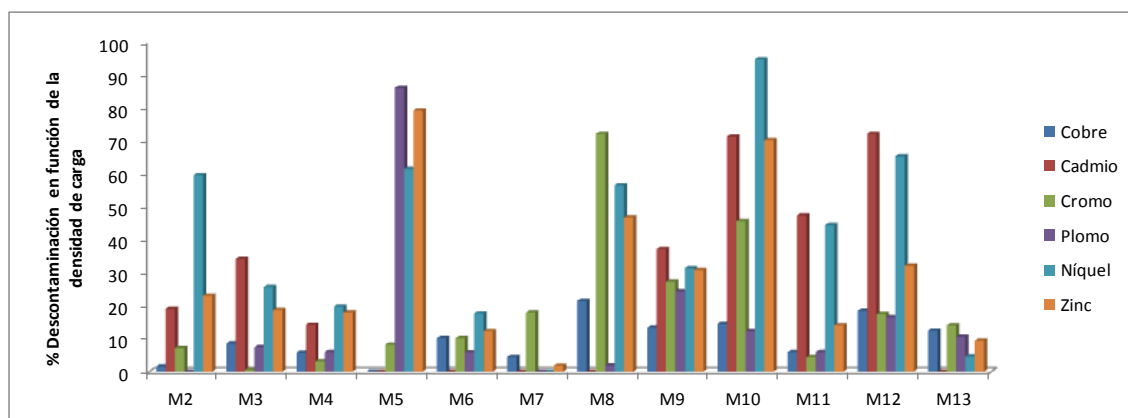


Figura 4.25. Extracción de los metales pesados en función de la densidad de carga pasada para cada uno de los ensayos de descontaminación.

Cabe destacar las diferencias entre las figuras 4.23 y 4.24, poniéndose de manifiesto la gran importancia para la extracción de metales de la carga que circula a través del sistema, y por tanto de la electromigración de los contaminantes. No se consiguió extraer ningún metal en el ensayo M1, este ensayo se realizó sin aplicar corriente eléctrica, demostrándose la necesidad del campo eléctrico para movilizar a los contaminantes, no bastando con un lavado del sedimento. Teniendo en cuenta los resultados de descontaminación alcanzados en cada uno de los ensayos, **se puede decir que no existe una disolución universal capaz de extraer cuantitativamente todos los metales en un único proceso electrocinético.** En general, los mejores resultados en valor absoluto se han obtenido en el ensayo M4, utilizando ácido acético 0,5M en el polo negativo de la celda electroquímica. El ácido cítrico también aparece como un electrolito capaz de ofrecer buenos resultados de extracción (ensayos M3 y M8), al igual que el ácido húmico (ensayo M10). Otra de las conclusiones que se pueden extraer al observar los resultados en esta tabla es que la presencia de disoluciones electrolíticas en ambos polos de la celda no parece aumentar significativamente el rendimiento del proceso.

Una vez determinado el agente capaz de ofrecer mejores resultados globales en el proceso de extracción se ha procedido a determinar la influencia de la concentración en el rendimiento final del proceso, para ello se realizaron los ensayos M6 y M7, con concentraciones menores de ácido acético. Los resultados se muestran en la figura 4.26.

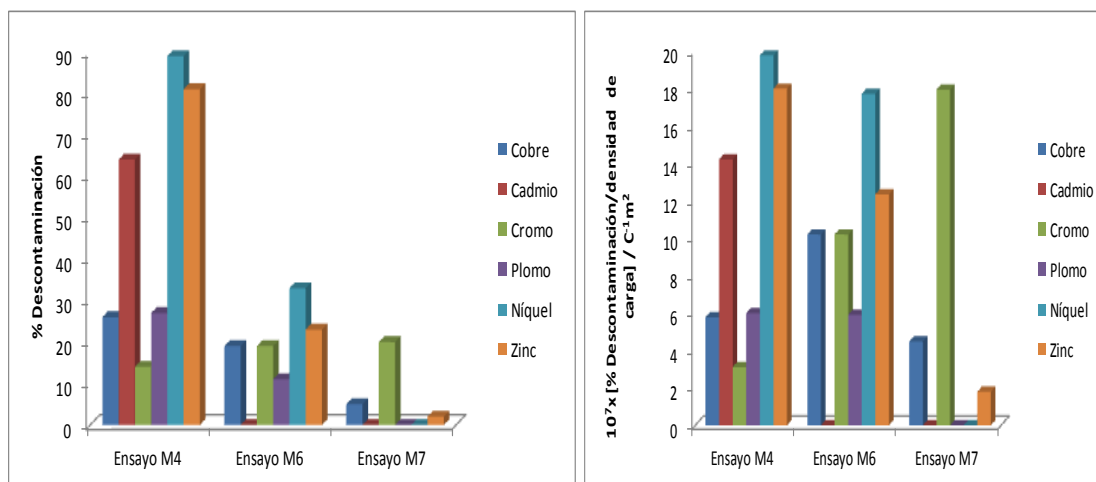
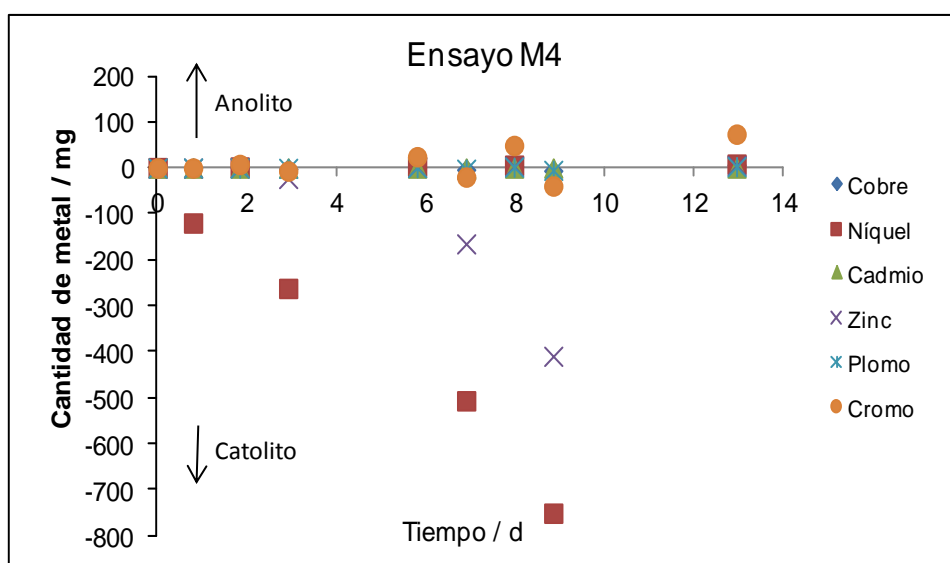
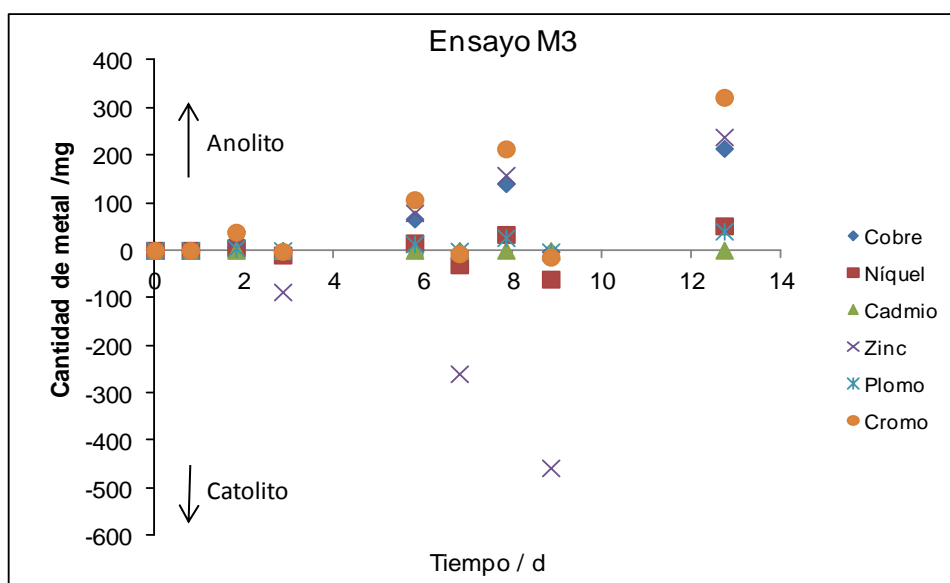
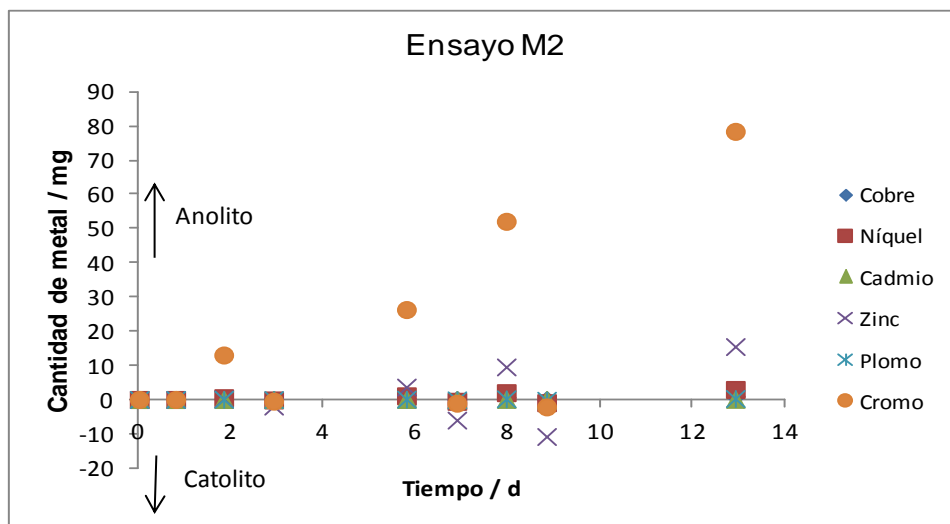


Figura 4.26. Resultados de extracción utilizando diferentes concentraciones de ácido acético.

La concentración del electrolito está directamente relacionada con la intensidad eléctrica que atraviesa el sistema. Como se puede ver en la figura 4.26 a medida que aumenta la concentración del electrolito aumenta la extracción de los metales. También es necesario señalar que, en función de la densidad de carga que atraviesa el sistema, no hay relación directa entre la concentración del electrolito y el rendimiento de la extracción.

También se ha determinado la distribución final de cada uno de los metales pesados en los compartimentos de la celda electroquímica al finalizar el ensayo. Los resultados para los ensayos M2, M3, M4 y M5 se muestran en la figura 4.27. Los valores positivos representan acumulación de metales pesados en el anolito, mientras que los valores negativos representan acumulación en el catolito. En el ensayo llevado a cabo con agua destilada (ensayo M2) se observa una acumulación de cromo, zinc y pequeñas cantidades de níquel en el anolito. En este ensayo también pasa algo de zinc al polo negativo de la celda. En el ensayo M3 el cromo el cobre y el níquel se acumulan en el polo positivo de la celda, mientras que el zinc pasa al catolito, donde también se detectan pequeñas cantidades de níquel y cromo. Al utilizar ácido acético (ensayo M4) se aprecia acumulación de níquel y zinc en el catolito. Muy poca cantidad de cromo se distribuye entre ambos polos de la celda. Por último, en el ensayo M5 se ha detectado cromo, níquel, zinc y pequeñas cantidades de cobre en el anolito y algo de zinc y níquel en el catolito.



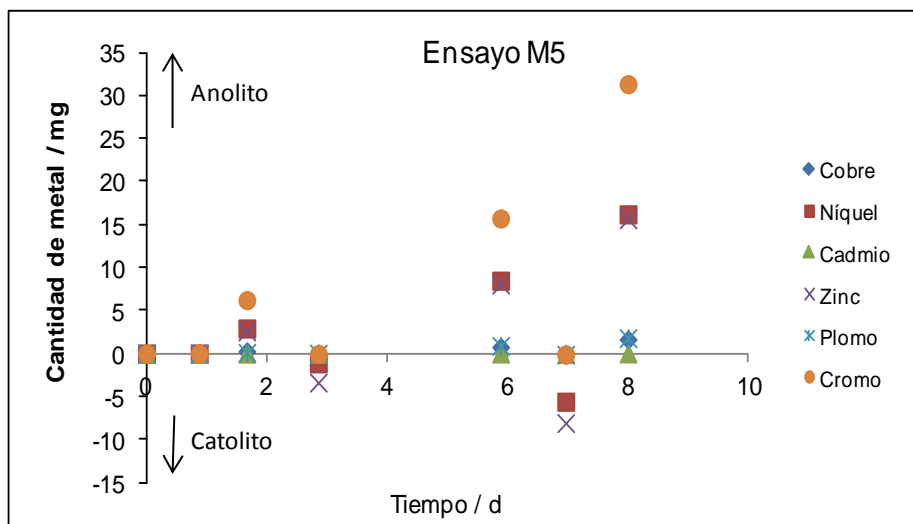


Figura 4.27. Distribución final de los metales pesados en los electrolitos.

Uno de los parámetros que más influyentes en la descontaminación electrocinética es la densidad de carga pasada; es decir, la duración del ensayo. Así, también se realizaron ensayos a distintos tiempos: 8, 12, 24, 48 horas, 3, 6, y 14 días, todas ellas utilizando como electrolito potenciador ácido acético 0,5M. Los resultados de la extracción para cada uno de los metales en función del tiempo se muestran en la figura 4.28.

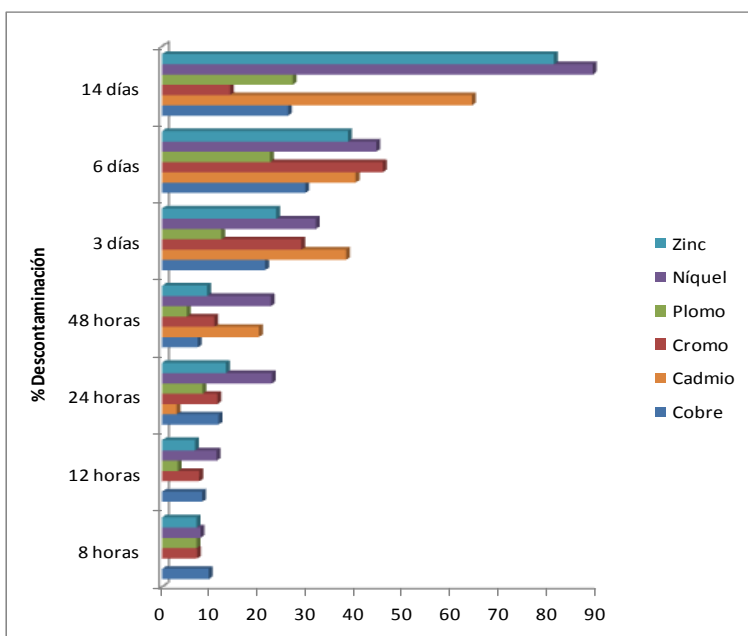


Figura 4.28. Ensayos electroquímicos de sedimento contaminado con metales pesados a diferentes tiempos.

La relación del porcentaje de extracción y la densidad de carga pasada durante el ensayo puede verse en la figura 4.29.

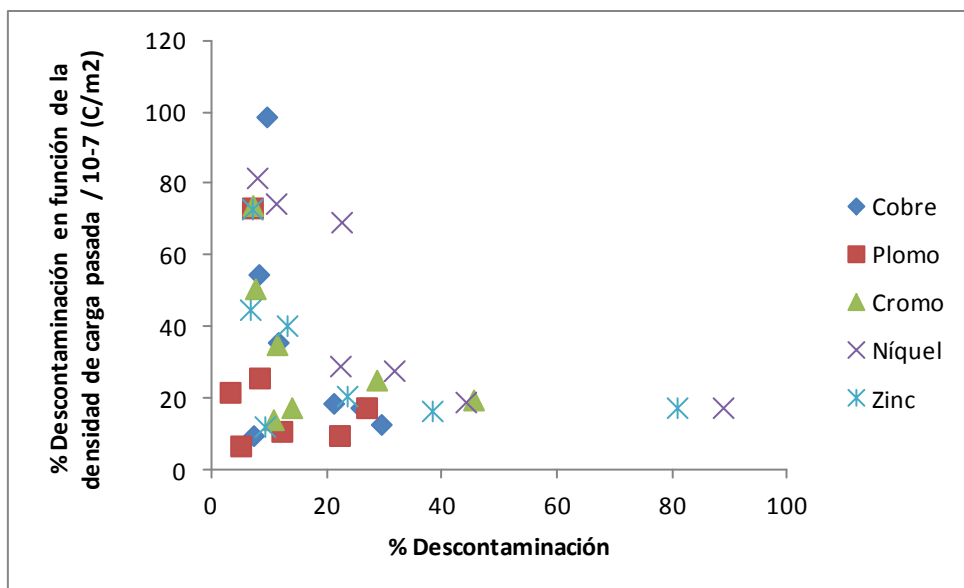


Figura 4.29. Relación entre la descontaminación para cada metal y la densidad de carga que pasa por la celda.

4.4.2. Gasóleo de locomoción

En total se llevaron a cabo 22 ensayos con celda electroquímica. En estos ensayos se intenta eliminar el gasóleo de las muestras de sedimentos utilizando como agentes agua destilada, diferentes surfactantes no iónicos, un complejante comercial y disoluciones electrolíticas que dieron buen resultado en el caso del tratamiento de la contaminación por metales pesados (ácido acético).

El agente complejante y los surfactantes empleados en estos ensayos se han sometido a un análisis por espectroscopía IR con el objetivo de conocer su composición y así entender mejor el comportamiento del sedimento y de los contaminantes en su presencia. Los resultados de estos ensayos se dan de forma comparativa sin asociar las bandas específicas a grupos concretos. Los resultados de este análisis pueden verse en la figura 4.30.

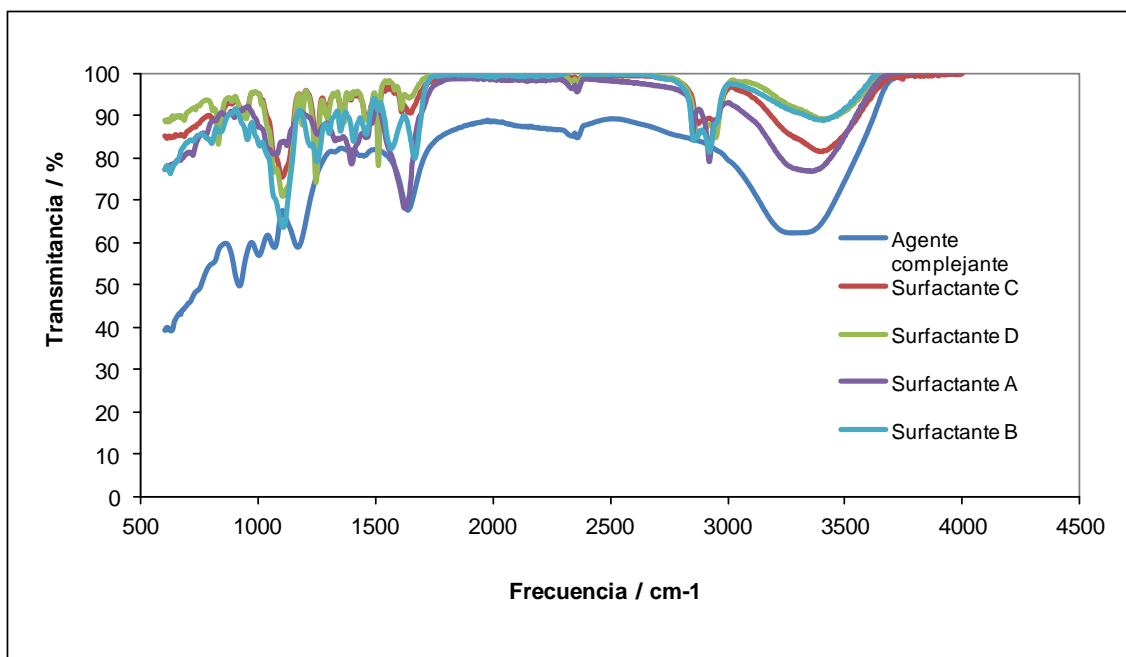


Figura 4.30. Resultados de la espectroscopía IR de los surfactantes y del agente complejante.

Los resultados del análisis IR muestran que los surfactantes B, C y D tienen los mismos grupos funcionales con diferentes intensidades. Los surfactantes C y D son prácticamente el mismo compuesto, con la única diferencia situada en la intensidad de la banda correspondiente al grupo OH, que por otro lado es de igual intensidad en los compuestos B y D. Sin embargo, los resultados correspondientes al surfactante A son bastante diferentes a los demás, mostrando los picos característicos de los enlaces C-H que no aparecen en los demás compuestos.

En estos ensayos también se ha estudiado la evolución del pH a lo largo de los ensayos. A modo de ejemplo se han elegido los seis ensayos más representativos, sin pretratamiento y sin mezclas de electrolitos. Los resultados pueden verse en la figura 4.31.

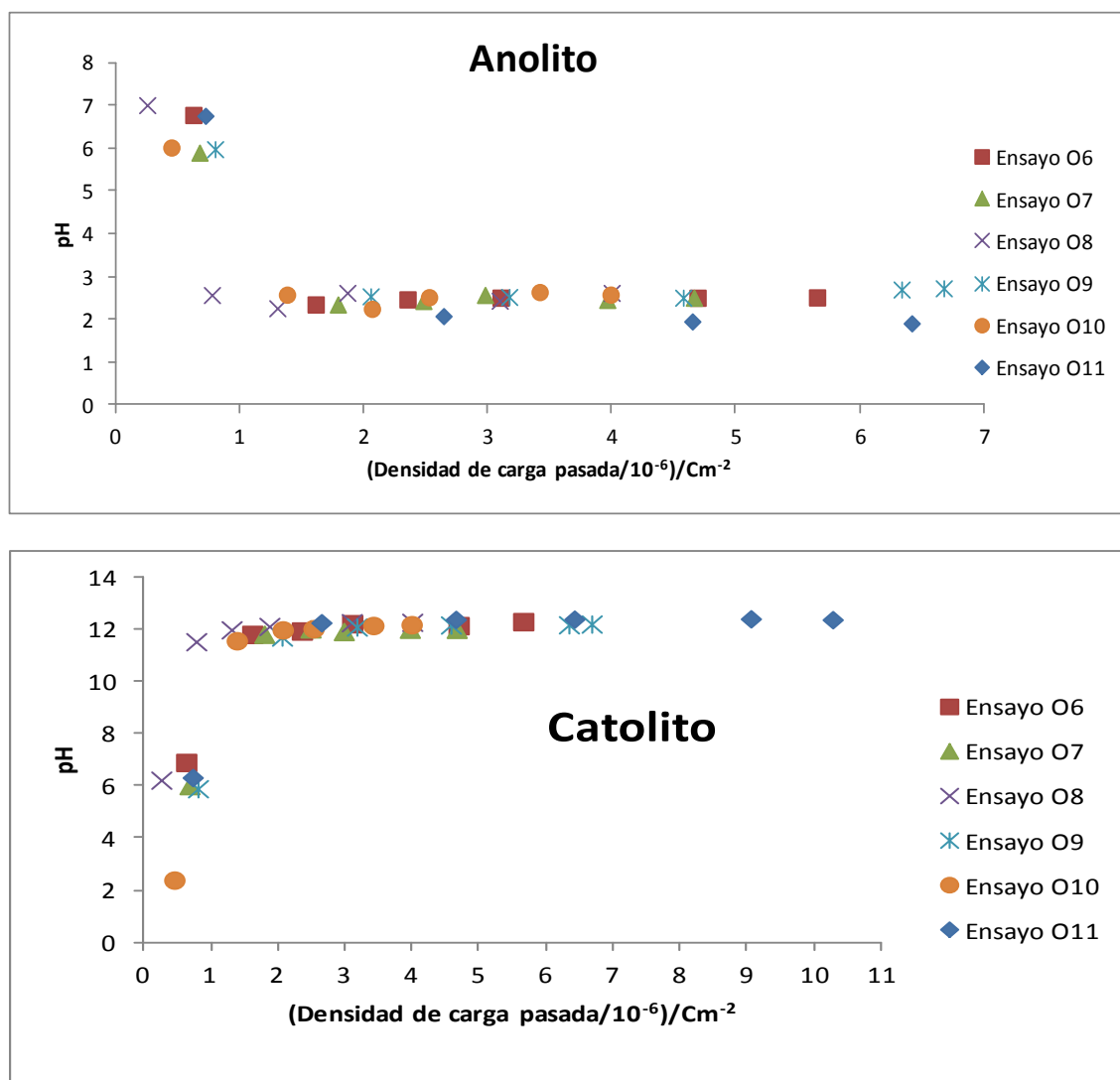


Figura 4.31. Evolución del pH en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.

El pH inicial del ensayo O10 era aproximadamente de 2 debido al carácter ácido del complejo comercial. Al igual que en el caso de los metales pesados el pH evoluciona en función de los H^+ y OH^- liberados por las reacciones electrónicas.

También se siguió la evolución de la conductividad en ambos compartimentos de la celda de electroósmosis, esta evolución puede verse en la figura 4.32. La conductividad eléctrica se mantiene más o menos constante en el ánodo de la celda, sin embargo aumenta a medida que transcurren los ensayos en el cátodo.

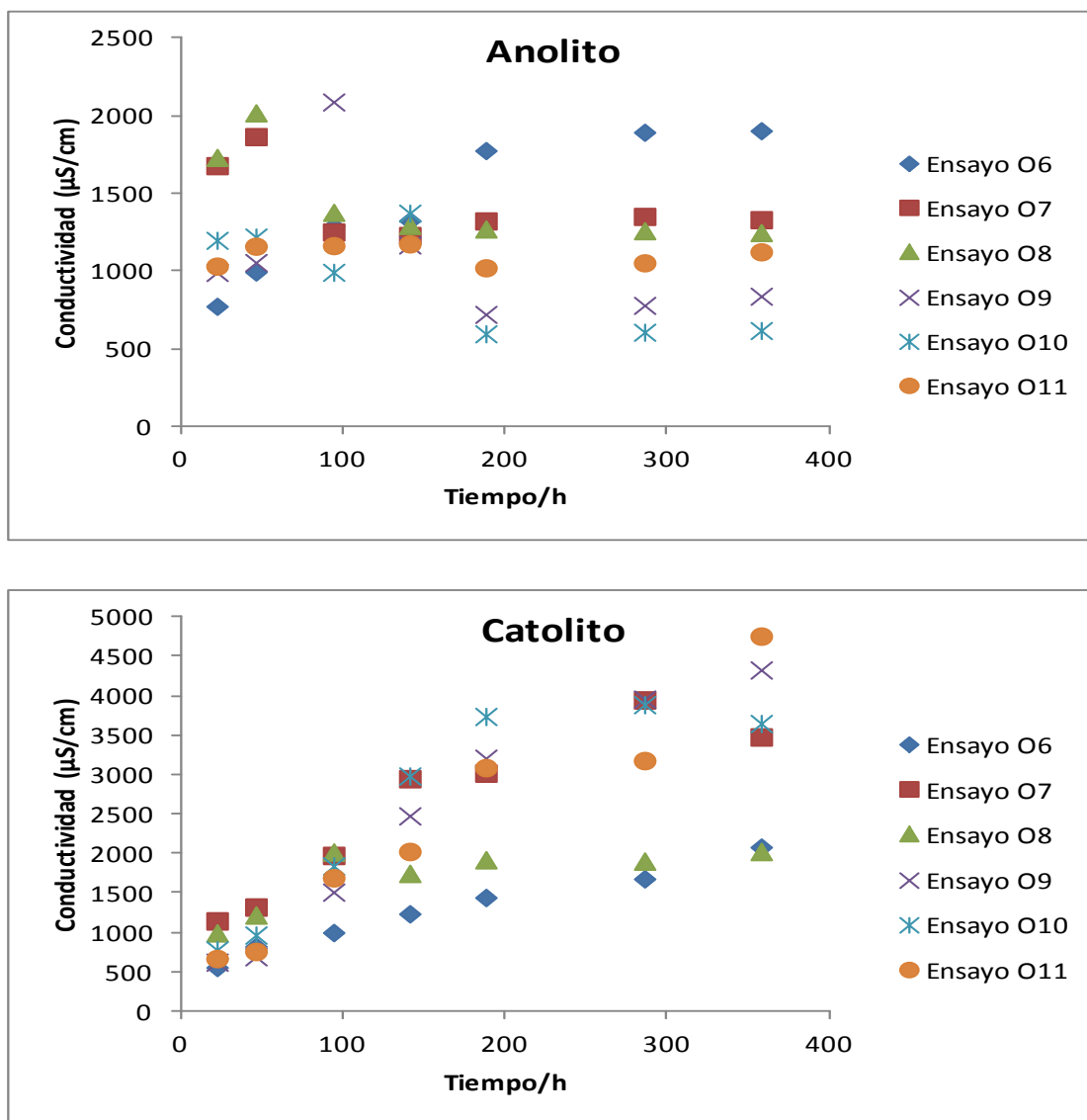


Figura 4.32. Evolución de la conductividad eléctrica en el anolito y catolito a lo largo de los ensayos de descontaminación.

Estos seis ensayos también han servido de ejemplo para registrar los cambios en la densidad de carga que atraviesa el sistema. En la figura 4.33 se aprecia que la densidad de carga pasada más baja, para el mismo voltaje aplicado, se obtiene con el surfactante D y con el agua destilada, a continuación con el surfactante C, B y con el agente complejante, siendo el valor más alto el obtenido con el surfactante A.

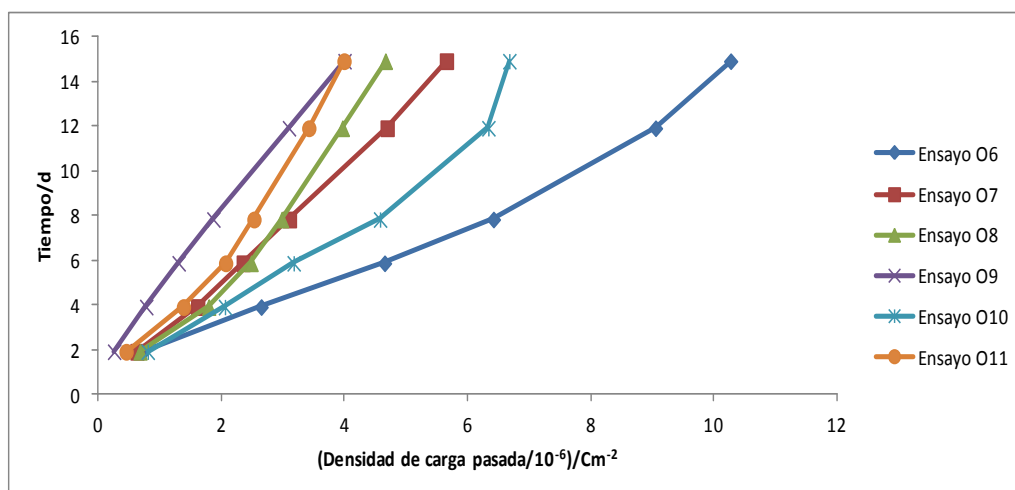


Figura 4.33. Evolución de la densidad de carga durante los experimentos de descontaminación.

En los ensayos realizados con compuestos orgánicos el EOF siempre se ha dirigido en dirección al cátodo, lo que concuerda con los valores negativos de potencial zeta obtenidos a través de las medidas de micro-electroforesis. Los valores acumulados de EOF a lo largo de los seis ensayos anteriores se pueden ver en la figura 4.34. El potencial zeta medio calculado a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski está representado en la figura 4.35, junto a los valores máximos de potencial zeta calculados.

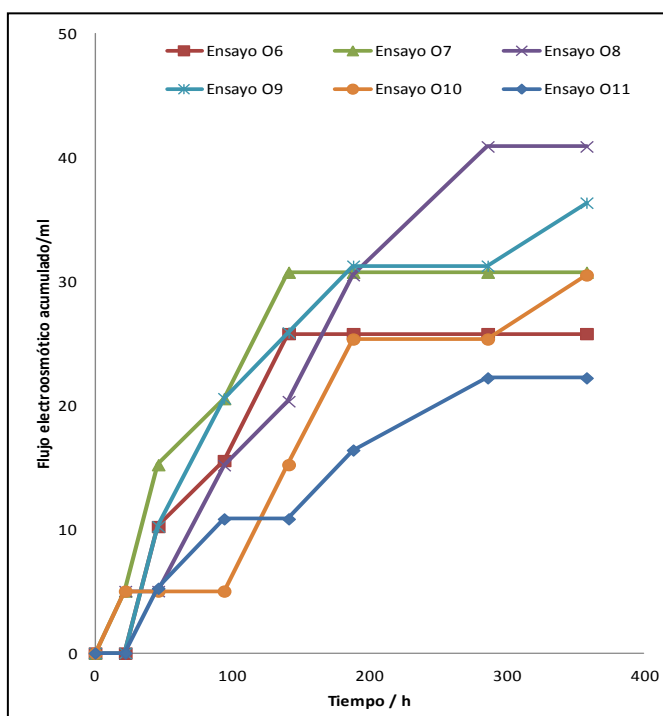


Figura 4.34. EOF acumulado.

El EOF más alto se obtiene al utilizar como electrolito el surfactante C (ensayo O8), siendo este surfactante el que también da lugar al potencial zeta máximo, junto con el surfactante D.

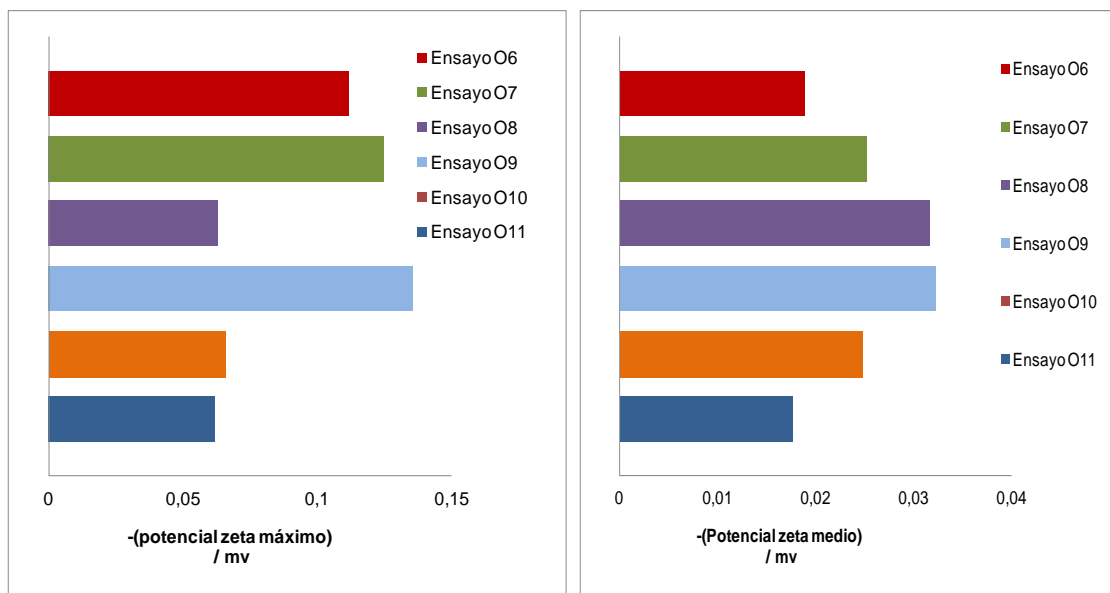


Figura 4.35. Valores máximos y medios de potencial zeta obtenidos a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski.

En el tratamiento de los compuestos orgánicos también se ha registrado la intensidad de corriente en función del tiempo, los resultados, para la mayor parte de los ensayos realizados, pueden verse en la figura 4.36.

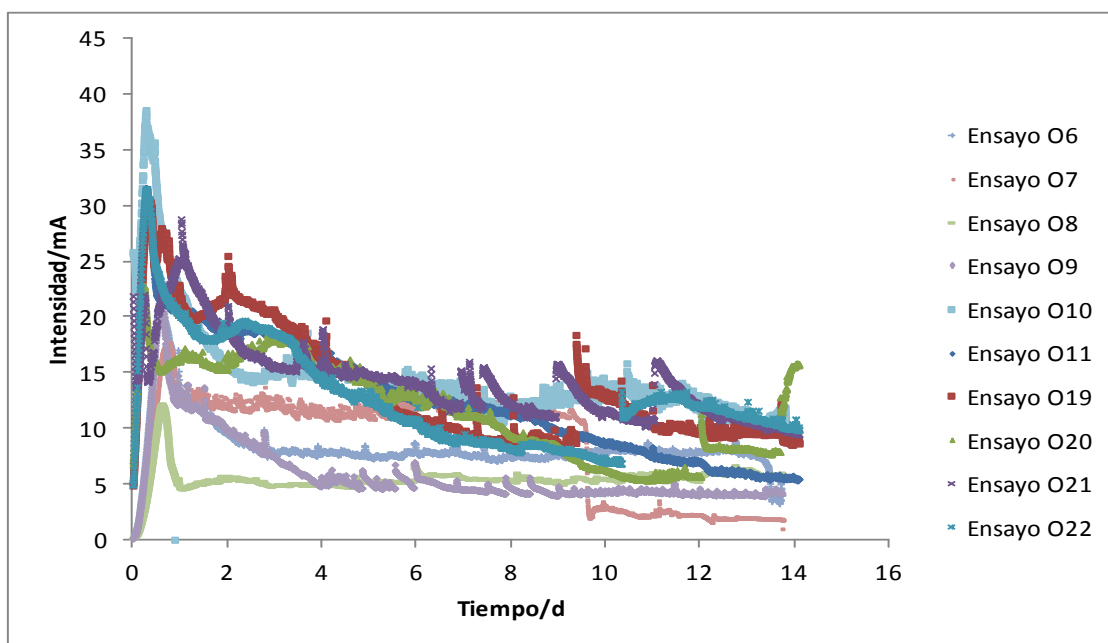


Figura 4.36. Evolución de la intensidad de corriente en función del tiempo.

Los registros de intensidad de corriente muestran máximos en las fases iniciales de los ensayos. Este comportamiento se ve con claridad en la figura 4.37 en la que está representada la intensidad de corriente del ensayo O13, con una concentración de gasóleo en el material casi el doble de la del resto de los ensayos.

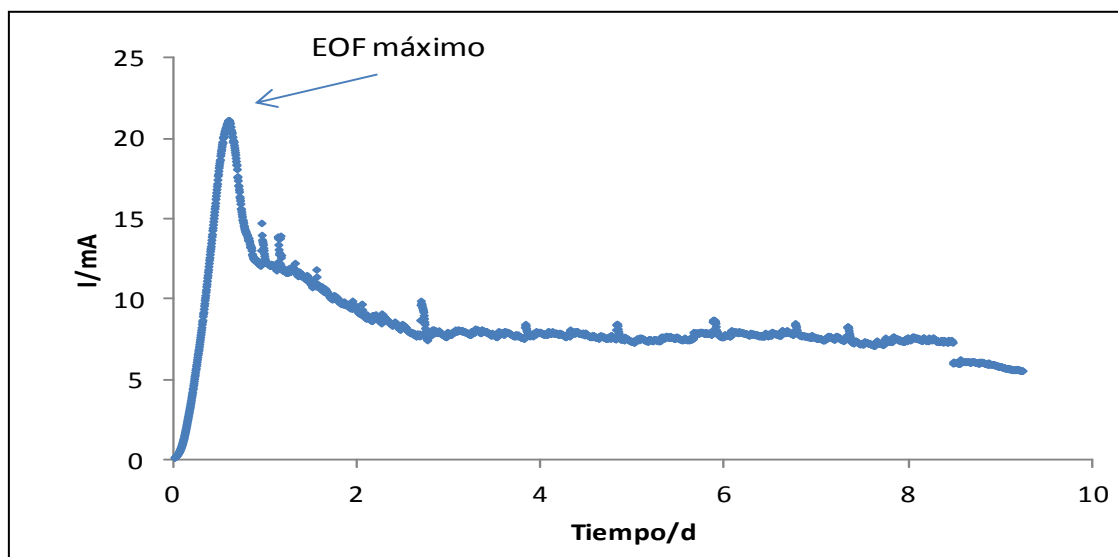


Figura 4.37. Evolución de la intensidad de corriente en el ensayo O13.

Este ensayo también ha servido de modelo para estudiar la influencia de la densidad de carga pasada en el porcentaje de extracción de los compuestos orgánicos. Los resultados, representados en la figura 4.38, muestran que se alcanzó aproximadamente

un 50% de eliminación de los contaminantes cuando habían transcurrido 3 días de ensayo, correspondiendo a una densidad de carga de $0.73 \times 10^6 \text{ C/m}^2$. Transcurridos 6 días, prácticamente toda la contaminación había sido eliminada.

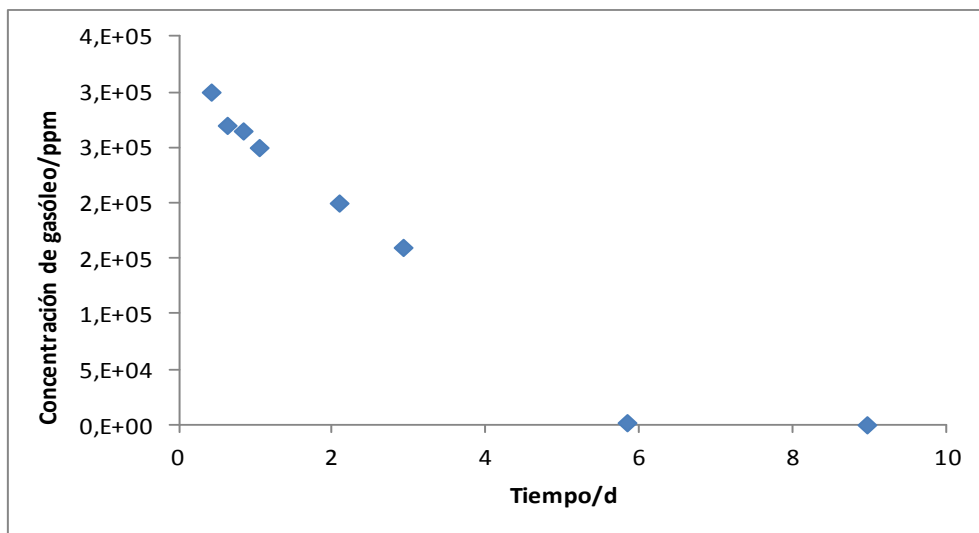


Figura 4.38. Evolución de la intensidad de corriente en el ensayo O13.

Los porcentajes de extracción al final de cada ensayo pueden verse en la tabla 4.7. En la figura 4.39 se representan los máximos porcentajes de extracción obtenidos después de aplicar el tratamiento electroquímico.

Ensayo	Anolito	Catolito	Pretratamiento	Extracción máxima (%)
O1	-	-	Biosurfactante	55
O2	-	-	Surfactante B	16
O3	-	-	Surfactante C	16
O4	-	-	Surfactante D	25
O5	-	-	Agente complejante	73
O6	Agua destilada	Biosurfactante	NO	8
O7	Agua destilada	Surfactante B	NO	31
O8	Agua destilada	Surfactante C	NO	91
O9	Agua destilada	Surfactante D	NO	34
O10	Agua destilada	Agente complejante	NO	5
O11	Agua destilada	Agua destilada	NO	6
O12	Agua destilada	Agua destilada	NO	-
O13	Agua destilada	Surfactante C	NO	92
O14	Agua destilada	Biosurfactante	Biosurfactante	-
O15	Agua destilada	Surfactante B	Surfactante B	40
O16	Agua destilada	Surfactante C	Surfactante C	38
O17	Agua destilada	Surfactante D	Surfactante D	26
O18	Agua destilada	Agente complejante	Agente complejante	-
O19	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	NO	29
O20	Agua destilada	Ácido acético 0,5M	Surfactante C	31
O21	Agua destilada	Surfactante C/Ácido acético 0,5M	NO	34
O22	Surfactante C	Ácido acético 0,5M	NO	26

Tabla 4.7. Resultados de extracción de gasóleo en los ensayos realizados.

En la tabla 4.7 se han resaltado los ensayos que han proporcionado los resultados de extracción más elevados (O5, O8 y O13).

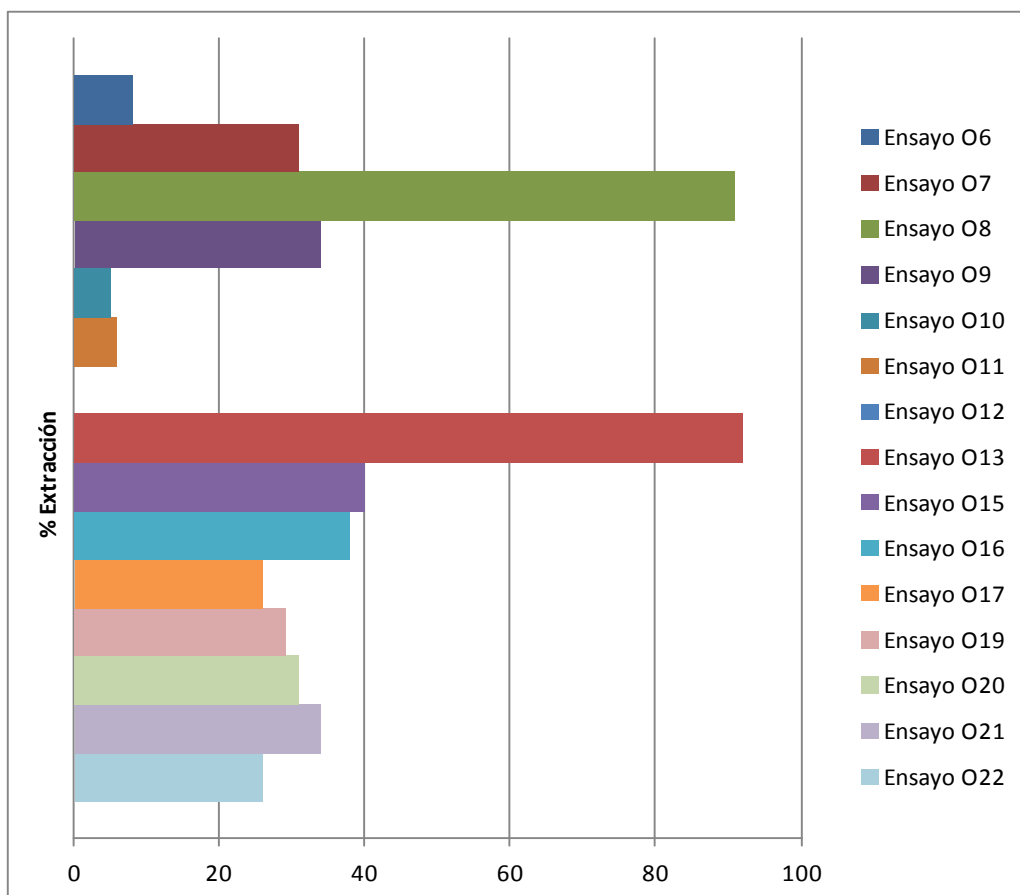


Figura 4.39. Máximos porcentajes de extracción obtenidos tras el tratamiento electroquímico.

Viendo los resultados de la tabla 4.7 y de la figura 4.39 puede deducirse que los mejores resultados globales se obtuvieron al utilizar el surfactante C en el cátodo de la celda. Es necesario señalar el rendimiento bajo que se obtuvo al utilizar como catolito el agente complejante. Está claro que la extracción no mejoró, llegando incluso a disminuir al utilizar los surfactantes en un tratamiento previo de lavado del material. A pesar de los buenos resultados obtenidos con ácido acético en el tratamiento de los sedimentos contaminados con metales pesados, este agente no parece ser una buena alternativa en el tratamiento de la contaminación orgánica. Los resultados obtenidos en el ensayo O12, al igual que los de los ensayos O14 y O18 son prácticamente despreciables.

En la figura 4.40 se pueden ver los resultados de extracción de los cinco primeros ensayos. Son sorprendentes los resultados obtenidos al lavar el material dragado con los surfactantes sin aplicar el tratamiento electroquímico posterior (ensayos O1, con surfactante y O5 con complejante comercial) ya que estos agentes han proporcionado resultados de extracción muy bajos aplicando campos eléctricos.

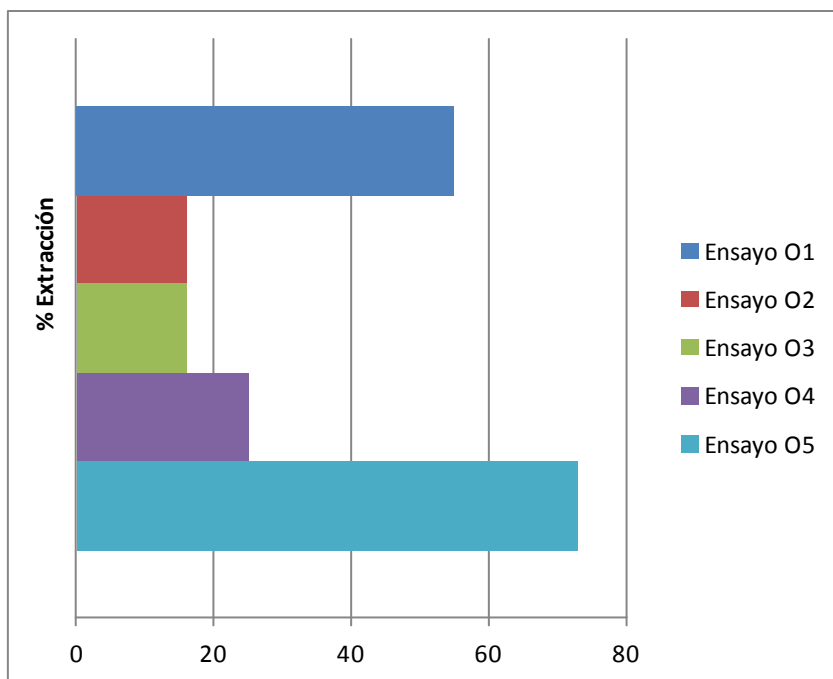


Figura 4.40. Máximos porcentajes de extracción obtenidos después de lavar el material sin aplicar un campo eléctrico posteriormente.

4.4.3. Contaminación mixta

Con la celda electrolítica se llevaron a cabo 3 ensayos en los que se intentaron eliminar simultáneamente contaminantes inorgánicos y orgánicos. El ensayo C1 es la continuación natural de los ensayos anteriores, utilizándose ácido acético para los metales pesados y un tratamiento previo con el surfactante c para los compuestos orgánicos. El ensayo C2 se realizó con los mismos agentes que el anterior pero mezclados en el ánodo de la celda. En base a los resultados obtenidos, se diseñó el ensayo en dos etapas, denominado aquí C3, en el que primero se intentan eliminar los compuestos orgánicos y, una vez eliminados, los metales pesados.

La evolución en la densidad de carga que atraviesa la celda en cada uno de los ensayos se presenta en la figura 4.41.

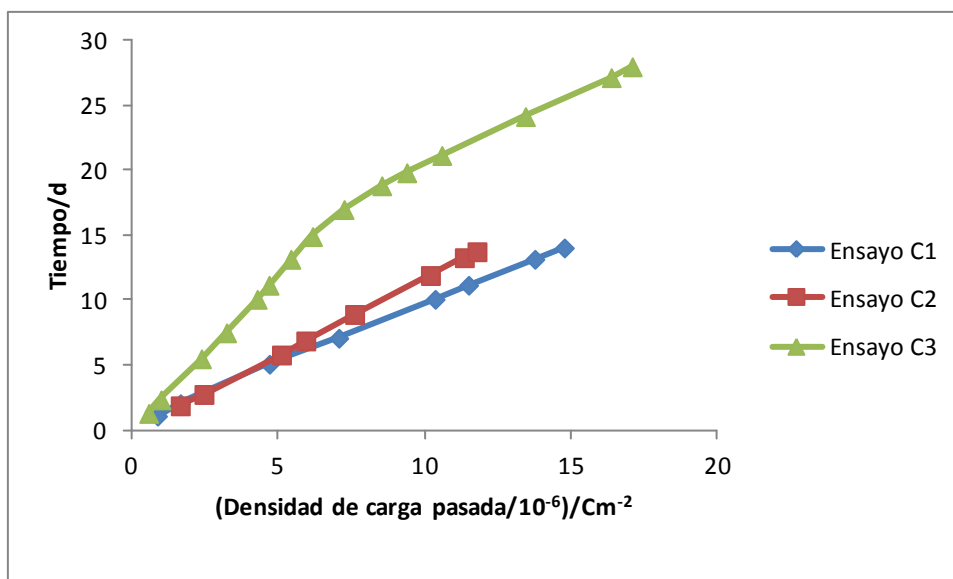


Figura 4.41. Evolución de la intensidad de corriente durante los ensayos electrocinéticos.

La densidad de corriente más alta, transcurridos 14 días, se obtuvo en el ensayo C1, cuando el material fue sometido a un tratamiento previo con el surfactante C. En segundo lugar con la mezcla de electrolitos y por último en el ensayo llevado a cabo en dos etapas.

Se siguió la evolución del EOF, representándose los resultados en la figura 4.41, donde se puede ver que el valor más alto se registró en el ensayo C1. Este flujo también fue intenso en la segunda parte del ensayo C3. Es necesario señalar que todos los flujos detectados se dirigieron hacia el anolito, como era de esperar debido a la presencia de ácido acético, excepto en la primera parte del ensayo 3, en el cual se dirigió hacia el catolito.

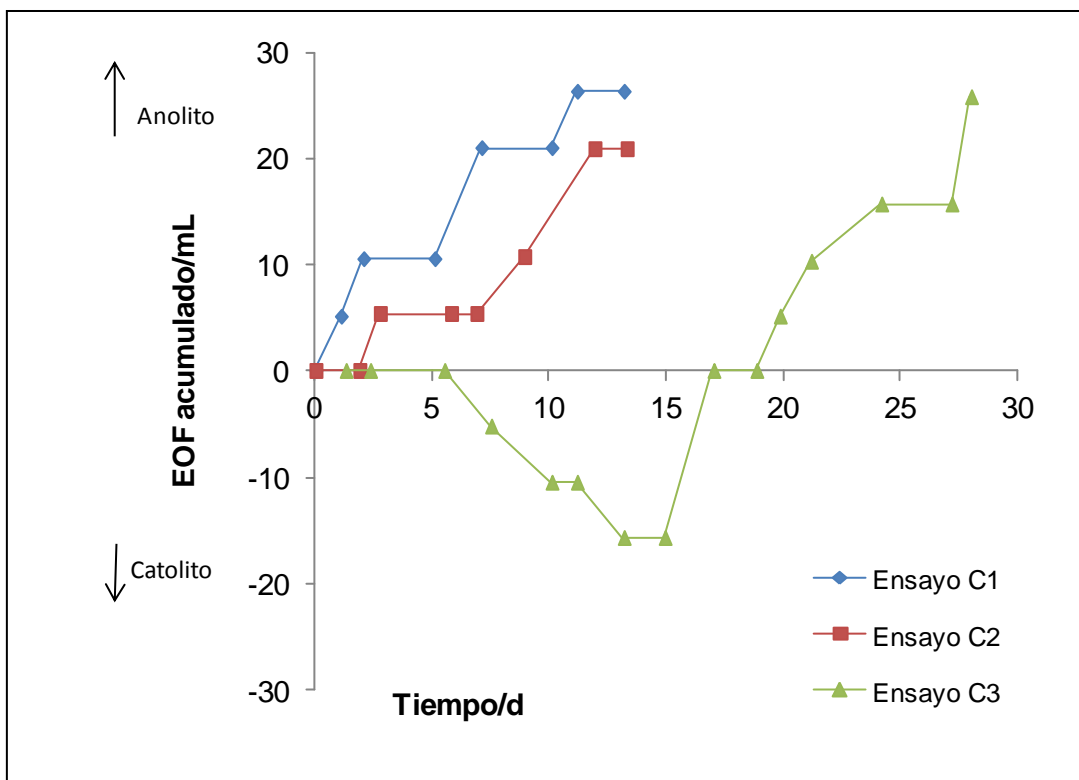


Figura 4.42. EOF acumulado.

Los valores de potencial zeta medios y máximos, obtenidos a través de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski, se representan en la figura 4.43. Como se puede ver en esta figura el potencial zeta calculado en la primera parte del ensayo 3 es negativo, debido al cambio en la dirección del EOF.

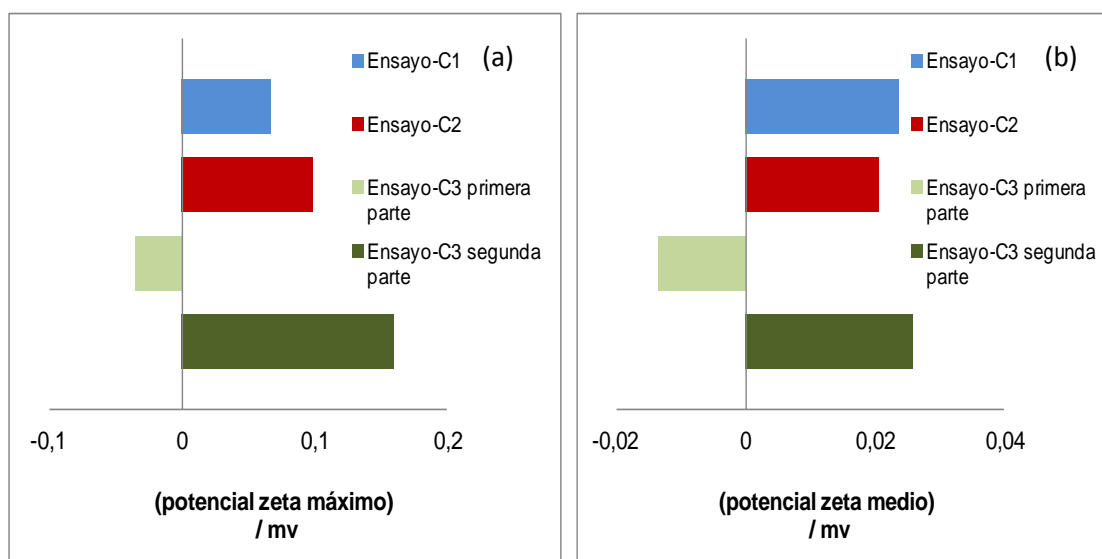


Figura 4.43. Valores de potencial zeta medios (a) y máximos (b) obtenidos mediante medidas de EOF.

Los resultados obtenidos en la descontaminación del material después del tratamiento electroquímico en el ensayo C1 pueden verse en la figura 4.44.

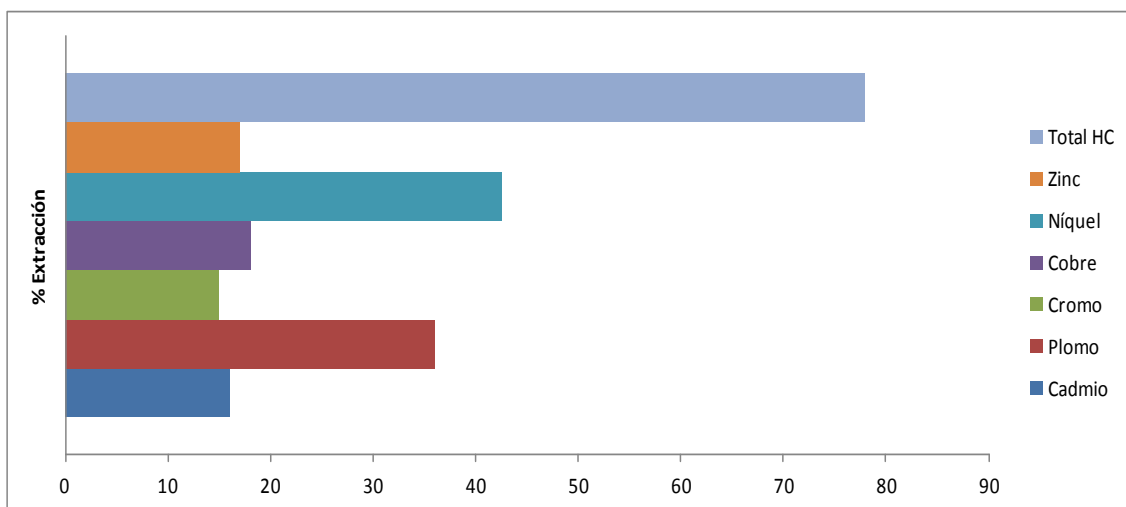


Figura 4.44. Porcentajes de descontaminación en el ensayo C1.

Como se puede ver en esta figura la extracción para los compuestos orgánicos es muy superior a la de los metales pesados. Estos resultados muestran la necesidad de mejorar la extracción para los metales pesados sin necesidad de disminuir la obtenida para los compuestos orgánicos. Con este objetivo se llevó a cabo el ensayo C2, usando una mezcla de ácido acético y surfactante C a modo de catolito. Sin embargo, la extracción para los compuestos orgánicos no mejoró y en el caso de los metales pesados incluso llegó a reducirse. Esto confirma las dificultades que se encuentran a la hora de tratar contaminantes de diferente naturaleza mediante métodos electroquímicos. Los resultados de extracción obtenidos en este segundo ensayo se muestran en la figura 4.45.

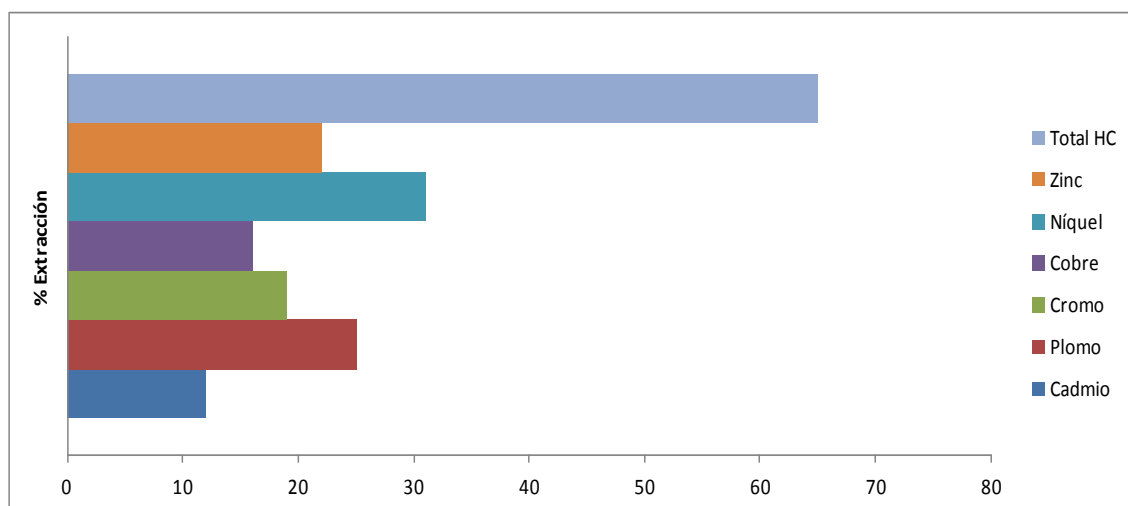


Figura 4.45. Porcentajes de descontaminación en el ensayo C2.

Para intentar minimizar las dificultades encontradas se diseñó un método en dos etapas, en el cual primero se eliminarían los contaminantes orgánicos y posteriormente los inorgánicos (ensayo C3). Las concentraciones de metales pesados medidas antes de comenzar el ensayo C3 y al finalizar el mismo se pueden ver en la tabla 4.8. El porcentaje de descontaminación con respecto a los compuestos orgánicos al finalizar el ensayo C3 fue de un 70%.

	Metales pesados	
	Inicial (mg/Kg)	Final (mg/Kg)
Cobre	55	<25
Cromo	124	<25
Plomo	68	<10
Cadmio	<1	<1
Níquel	67	<25
Zinc	271	<50

Tabla 4.8. Resultados obtenidos en el ensayo C3 para metales pesados.

En la figura 4.46 se muestran los porcentajes de eliminación de contaminantes obtenidos en cada uno de los ensayos realizados con la celda electroquímica.

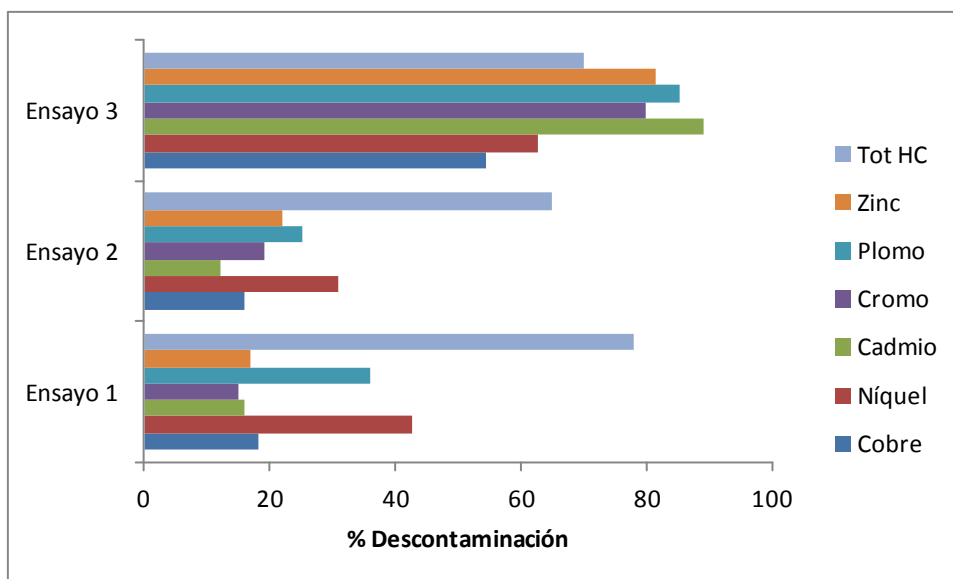


Figura 4.46. Comparación entre los porcentajes de descontaminación obtenidos en los ensayos realizados.

El dispositivo a escala planta piloto se diseñó y fabricó con el objetivo de reproducir a mayor escala los ensayos anteriormente comentados, en concreto aquellos en los que el material dragado contiene ambos tipos de contaminantes.

En la utilización de la técnica electrocinética para eliminar contaminantes de diferente naturaleza juega un papel muy importante el desarrollo del EOF. Por lo tanto, un primer ensayo realizado se centró en comprobar la existencia de este flujo, anteriormente confirmado en los ensayos realizados con la celda electroquímica. Este ensayo preliminar se llevó a cabo utilizando agua destilada en ambos compartimentos del dispositivo, revelando la presencia de EOF en dirección al cátodo (ensayo C4). Una vez confirmado el movimiento de líquido en respuesta al campo eléctrico se pasó a diseñar un ensayo de descontaminación propiamente dicho, el ensayo C5. Este ensayo se realizó de acuerdo a los resultados obtenidos en el ensayo C3 con la celda electroquímica. Para ello se diseñó un procedimiento en dos etapas, en la primera de ella se intentarían eliminar los compuestos orgánicos y una vez conseguido esto se pasarían a tratar los metales pesados. En este ensayo se trataron aproximadamente 50 Kg de material, subiéndose el voltaje efectivo hasta un valor de 40 V. Al igual que lo realizado con la celda electroquímica se estudió la evolución de la densidad de carga a lo largo de todo el ensayo, los resultados de ese estudio pueden verse en la figura 4.47.

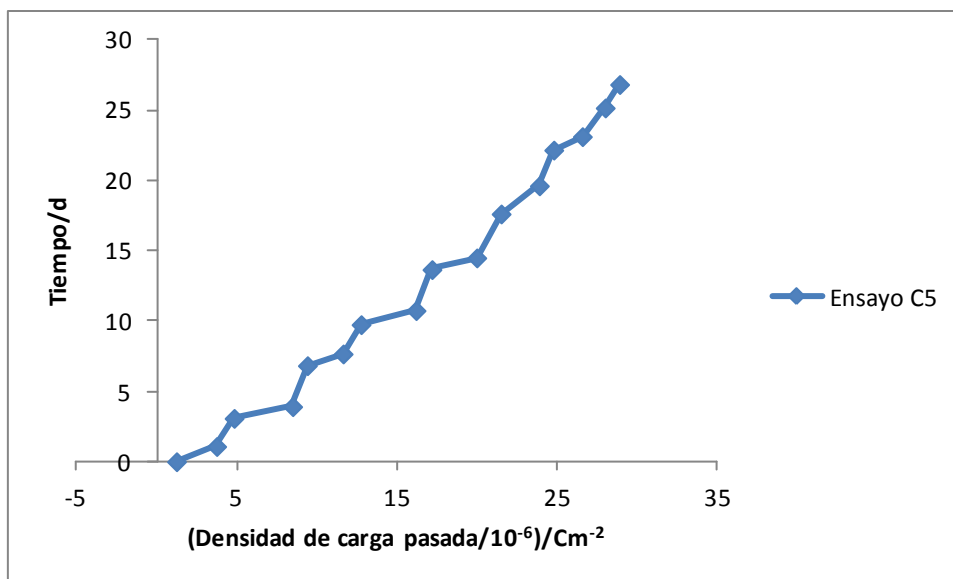


Figura 4.47. Evolución de la densidad de carga que atraviesa el dispositivo a lo largo del ensayo.

Se ha registrado la intensidad de corriente a lo largo del ensayo, los resultados pueden verse en la figura 4.48.

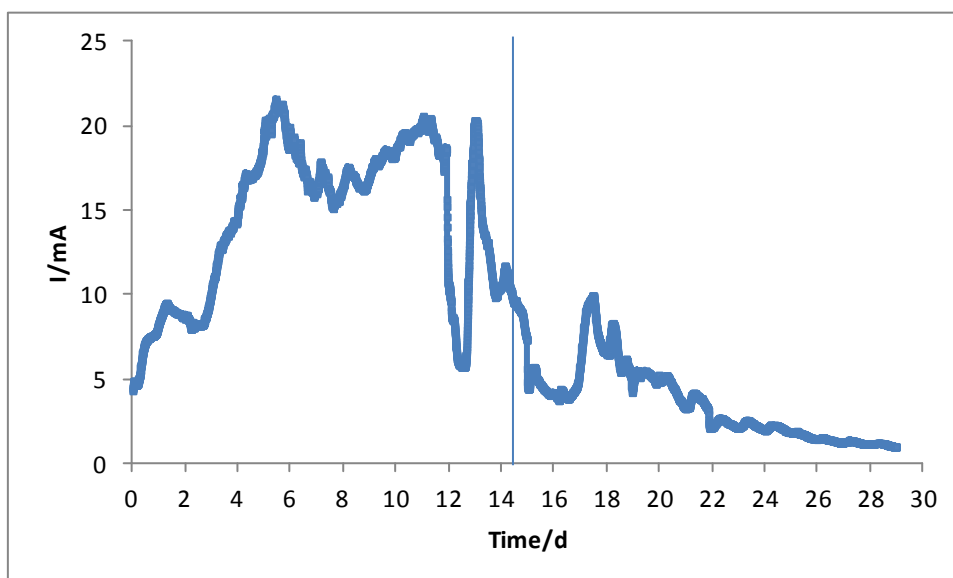


Figura 4.48. Evolución de la intensidad de corriente en el ensayo C5.

La línea vertical de la figura indica el cambio en la disolución del cátodo. En general la intensidad de corriente que atraviesa el dispositivo es inferior a la registrada con las celdas electroquímicas. La evolución de la intensidad en la primera parte del ensayo es bastante irregular, en cambio, con el ácido acético se asemeja más a lo esperado, con un máximo de intensidad al comienzo del ensayo.

Como era esperado, el EOF en la primera parte del ensayo se dirigía hacia el cátodo. Una vez vaciado el dispositivo y llenado con la disolución de ácido acético se comprobó que el flujo cambiaba de sentido pasando a dirigirse hacia el ánodo. Este flujo está representado en la figura 4.49.

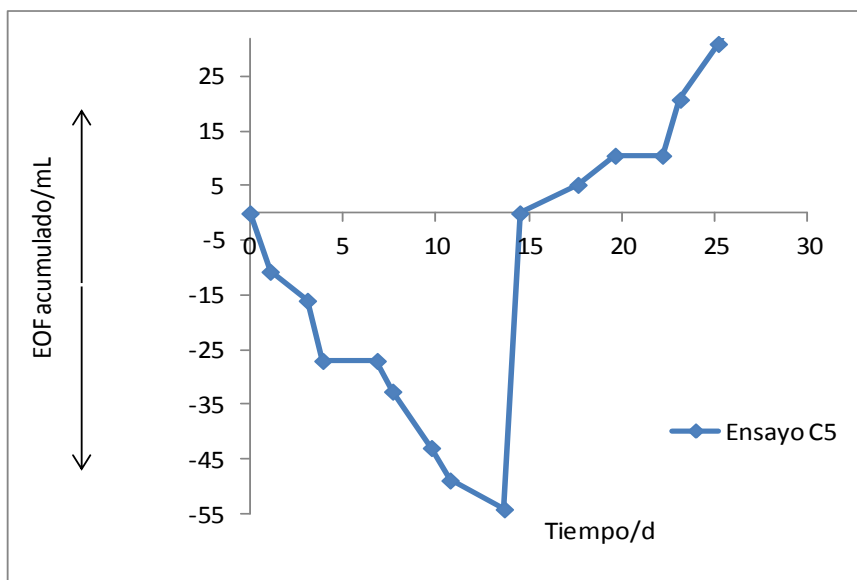


Figura 4.49. Evolución del EOF.

En este caso los valores medios y máximos potencial zeta obtenido a través de de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski son menores que el obtenido con la celda electrosmótica. Los valores de este potencial zeta medio están representados en la figura 4.50.

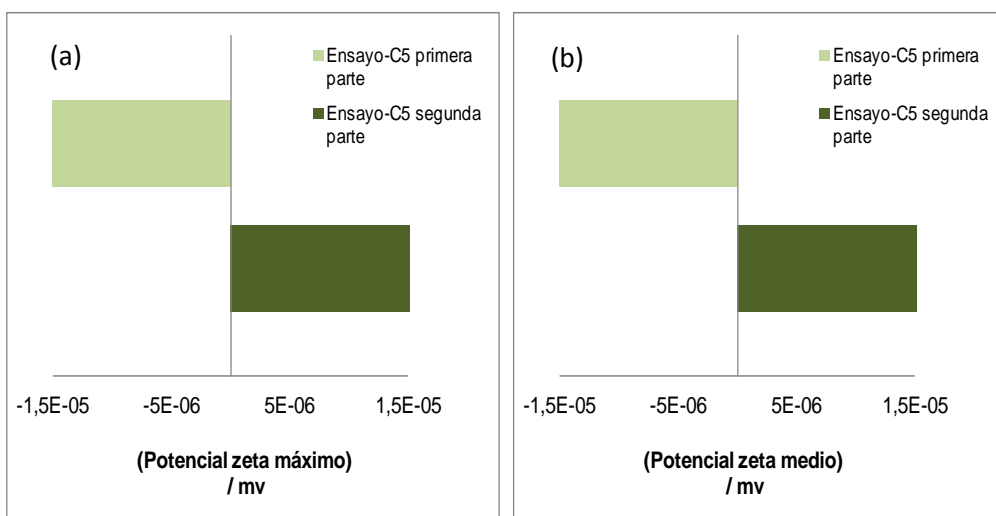


Figura 4.50. Valores máximo (a) y medio (b) de potencial zeta medidos en el dispositivo a escala planta piloto.

En referencia a los metales pesados, los resultados obtenidos utilizando este dispositivo portátil pueden verse en la figura 4.51.

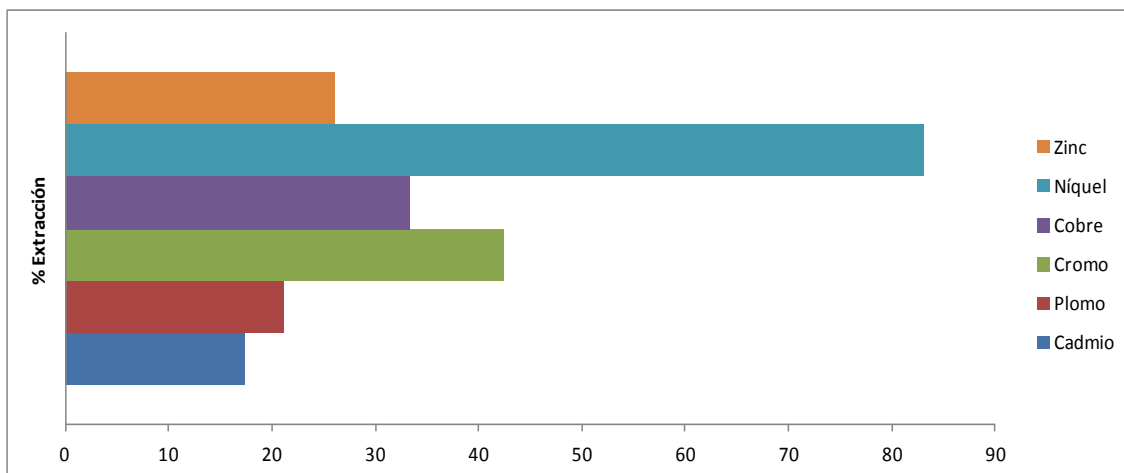
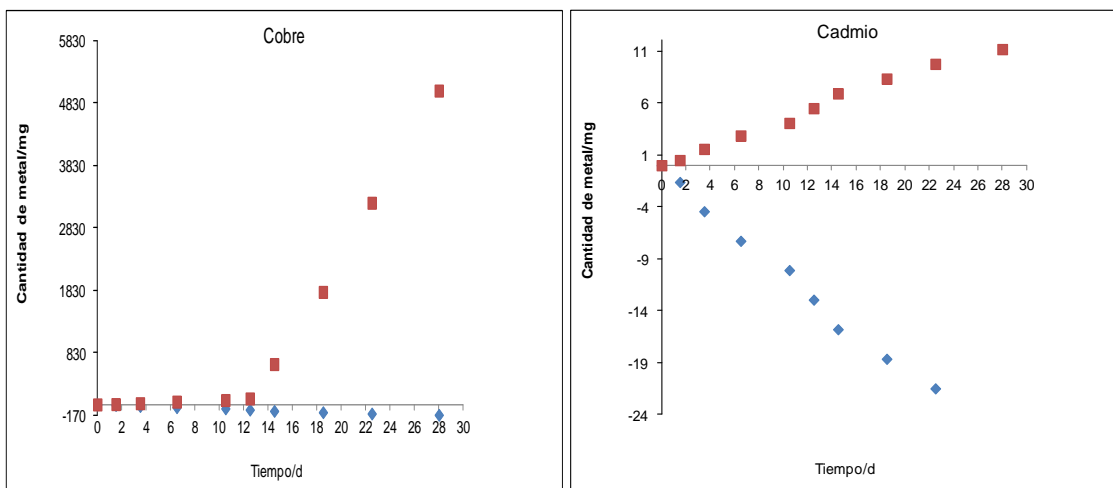


Figura 4.51. Resultados de extracción de metales pesados utilizando el dispositivo a escala planta piloto.

El porcentaje de extracción para los compuestos orgánicos utilizando este dispositivo fue de 55% al finalizar la primera etapa del ensayo.

La distribución final de los metales pesados en los diferentes compartimentos del dispositivo portátil al finalizar el ensayo en dos etapas se muestra en la figura 4.52. Los valores positivos representan acumulación de metales pesados en el anolito, mientras que los valores negativos representan acumulación en el catolito. En general Cu, Cr y Pb tienden a acumularse en el anolito. Este comportamiento no puede verse en el caso del Ni, Zn y Cd, apareciendo en distinta cantidad en ambos compartimentos del dispositivo.



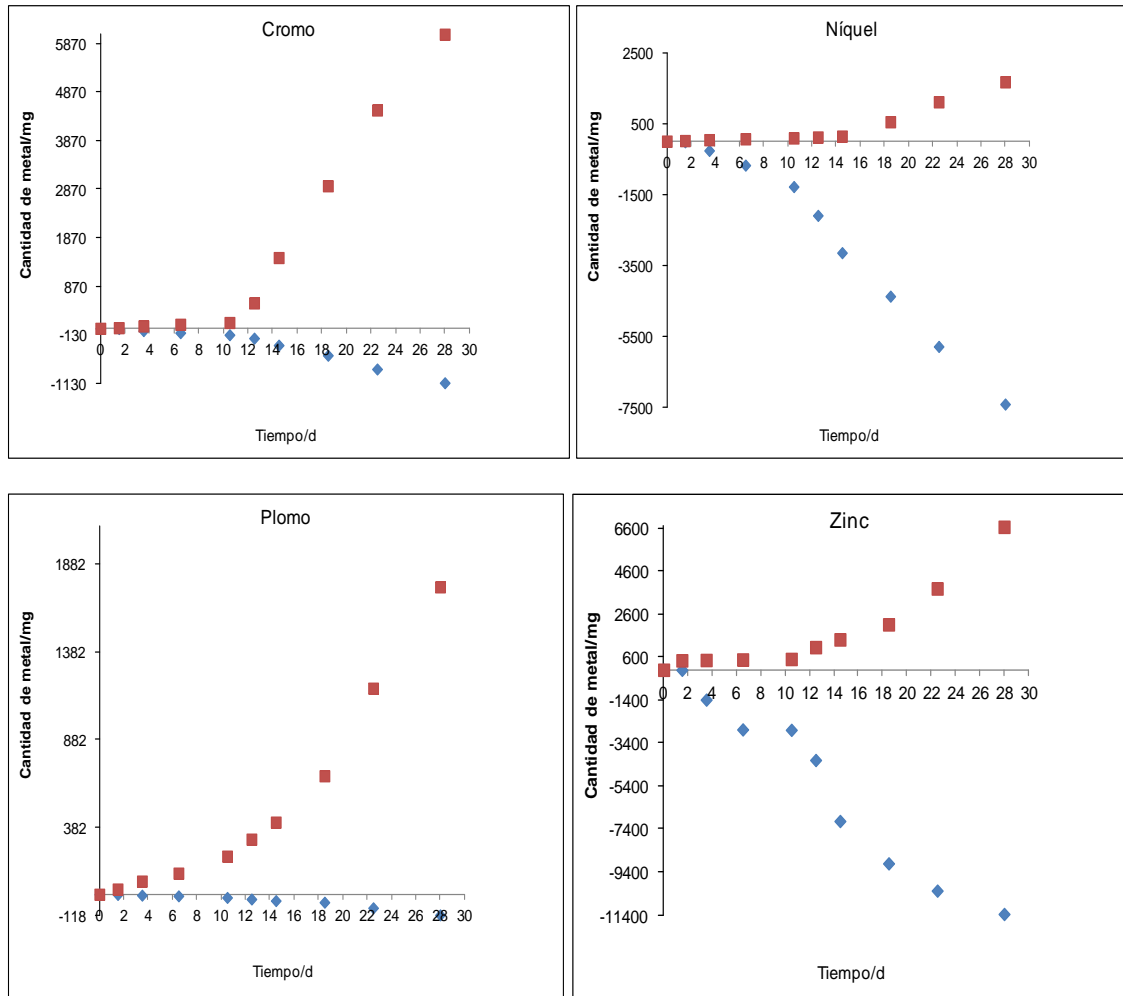


Figura 4.52. Distribución final de los metales pesados al finalizar el ensayo en dos etapas.

Del mismo modo se ha medido la cantidad de compuestos orgánicos en ambos compartimentos del dispositivo a los 14 y a los 28 días, los resultados se muestran en la figura 4.53.

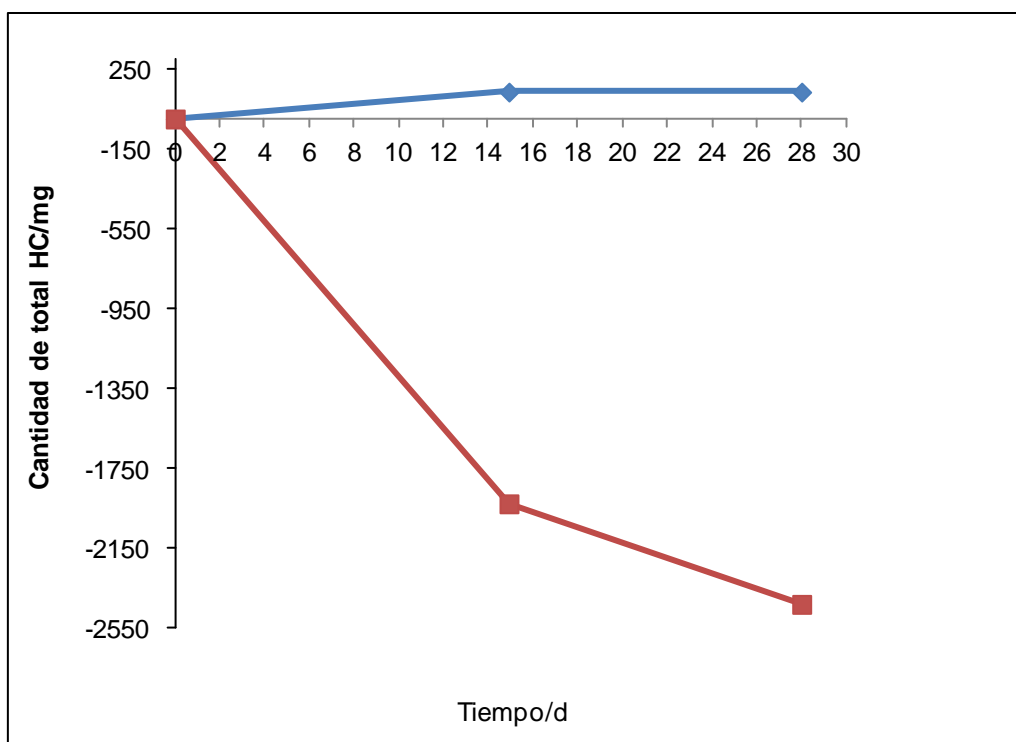


Figura 4.53. Distribución final de los compuestos orgánicos al finalizar el ensayo en dos etapas.

En esta figura se puede ver que la mayor parte de los compuestos orgánicos se desplazan hacia la parte negativa del dispositivo, siendo la cantidad encontrada en la parte positiva prácticamente despreciable.

4.5 REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO.

4.5.1 DISEÑO DE UN PROTOCOLO DE REUTILIZACIÓN DE MATERIALES CON BASE CEMENTO

Para reutilizar un material dragado en la producción materiales de base cemento, se ha diseñado un protocolo de actuación. Una representación esquemática de este protocolo se muestra en la figura 4.54.

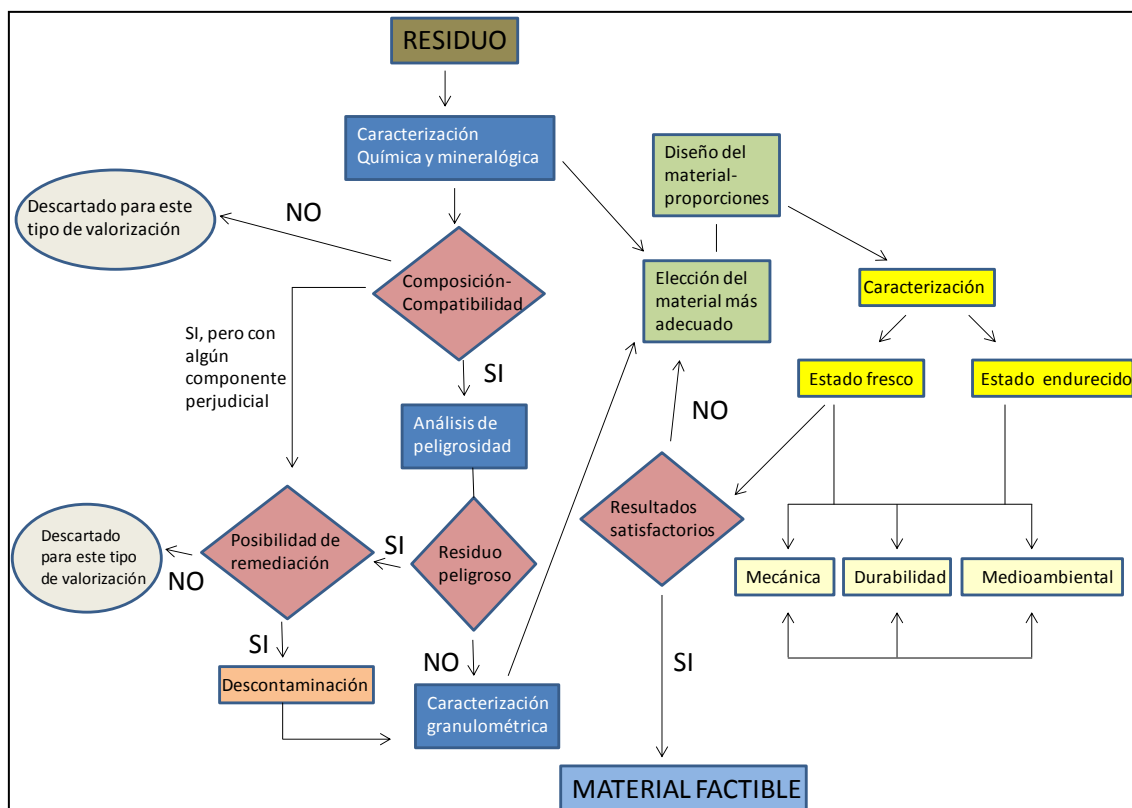


Figura 4.54. Representación esquemática del protocolo a seguir para investigar las posibilidades del uso de un material dragado como materia prima en la fabricación de un material con base cemento.

El procedimiento de actuación es el siguiente:

Paso 1: En primer lugar el sedimento debe ser sometido a los análisis químicos y mineralógicos previamente descritos con el objetivo de establecer su composición elemental en relación a su compatibilidad con un material con base cemento. Es necesario recalcar la importancia de este paso ya que si la compatibilidad no está del todo clara el material debería ser descartado como materia prima de un material de base cemento.

Paso 2: Si la composición del material dragado es compatible con el cemento será necesario considerar los peligros potenciales que tiene el material a la hora de reutilizarlo, en este sentido deberá evaluarse su capacidad de ignición, su corrosividad, su reactividad y su toxicidad. Si el material no cumple con los requisitos establecidos es necesario cuestionar si es posible realizar algún tratamiento previo, como el de descontaminación, en relación con su toxicidad. Si no es posible realizar un tratamiento previo de descontaminación habrá que descartarlo como reutilizable.

Paso 3: Es necesario complementar con una completa caracterización desde el punto de vista granulométrico.

Paso 4: Una vez asegurada la compatibilidad del material y realizada su caracterización granulométrica es necesario establecer las mejores opciones de reutilización del material.

Paso 5: A continuación se procede a diseñar el material objetivo incluyendo en su composición el material dragado. Es necesario señalar que la solución ideal puede ser la opción de la introducción de la mayor parte de material dragado como sea posible o una solución que, aunque no introduzca de manera individual la mayor cantidad de material dragado, por su uso de manera global se llega a utilizar grandes volúmenes de sustitución.

Paso 6: Una vez diseñado y fabricado, el material se caracteriza tanto en estado fresco como en estado endurecido. Es fundamental y necesario establecer sus características mecánicas, durabilidad y compatibilidad medioambiental.

Si los resultados obtenidos en el paso 6 son satisfactorios y el material diseñado cumple con los requisitos establecidos, la solución propuesta será válida, de lo contrario, será necesario retroceder hasta el paso 4 y replantearse el tipo de material que se va a fabricar.

4.5.2 APLICACIÓN AL SEDIMENTO DRAGADO

Los pasos correspondientes a los puntos 1-3 se han presentado anteriormente en el apartado de caracterización del material dragado. Como punto 4 se ha considerado la posibilidad de usar el material como parte tanto del árido como de adición para hormigón. Así, inicialmente, se pensó en sustituir parcialmente el árido fino o en emplear el material dragado como parte del filler llegando a desarrollar hormigones. La validez de estas soluciones formuladas se ha comprobado mediante una serie de experimentos de caracterización del material tanto en estado fresco como en estado endurecido.

En primer lugar se llevó a cabo un estudio preliminar reemplazando parte del árido fino por el sedimento. El aspecto inicial de este hormigón en estado fresco era bastante bueno con una consistencia normal cercana a 15 cm, obteniéndose una resistencia a compresión a 28 días de 34MPa. Dicho valor se puede considerar aceptable frente a lo

previsible, cercano a 40 MPa, si no hubiéramos sustituido esa fracción de árido fino. Imágenes de estos ensayos preliminares pueden verse en la figura 4.55.



Figura 4.55. Ensayos preliminares de fabricación de hormigón autocompactante

En función de los resultados obtenidos en estos ensayos preliminares y considerando que las soluciones a las que se llegaron no eran del todo satisfactorias se analizó la posibilidad de reutilizar el material como parte del filler, en lugar de hacerlo reemplazando el árido fino, llegando a obtener mezclas de hormigón autocompactante. El comportamiento reológico que se observó en las primeras pruebas fue muy cercano a la fluidez necesaria para un un hormigón autocompactante, como puede apreciarse en la figura 4.56, pero sin llegar a alcanzar completamente la autonivelación debido al grado alto de cohesión. Se llegaron a alcanzar un escurrimiento de 33 ± 1 cm y de una consistencia en cono de Abrams de 22 ± 1 cm.



Figura 4.55. Pruebas de hormigonado.

Teniendo en cuenta estos resultados se fabricaron más mezclas, llegando a usar 450 kg de cemento y 100 kg de sedimento, con porcentaje de árido en un 56% de arena y un 44% de grava, una relación a/c de 0,45 y un 1,7% de aditivo. En este caso se llegaron a escurrimientos de 56 cm obteniéndose comportamientos reológicos de autonivelación aceptables de 56 cm.

Las principales características de las probetas de hormigón fabricadas con las últimas mezclas, con el objetivo de mejorar los resultados obtenidos en los ensayos preliminares pueden verse en la tabla 4.9.

	Mezcla 1	Mezcla 2
Contenido en cemento Kg/m³	450	450
Material dragado (Kg)	80	100
relación a/c	0,45	0,45
Aditivos (%)	0	1,7

Tabla 4.9. Diferentes mezclas realizadas reemplazando parte del filler con el material dragado.

Algunas imágenes de la fabricación y del ensayo de consistencia de estas últimas mezclas de soluciones de hormigón autocompactante se pueden ver en la figura 4.57.

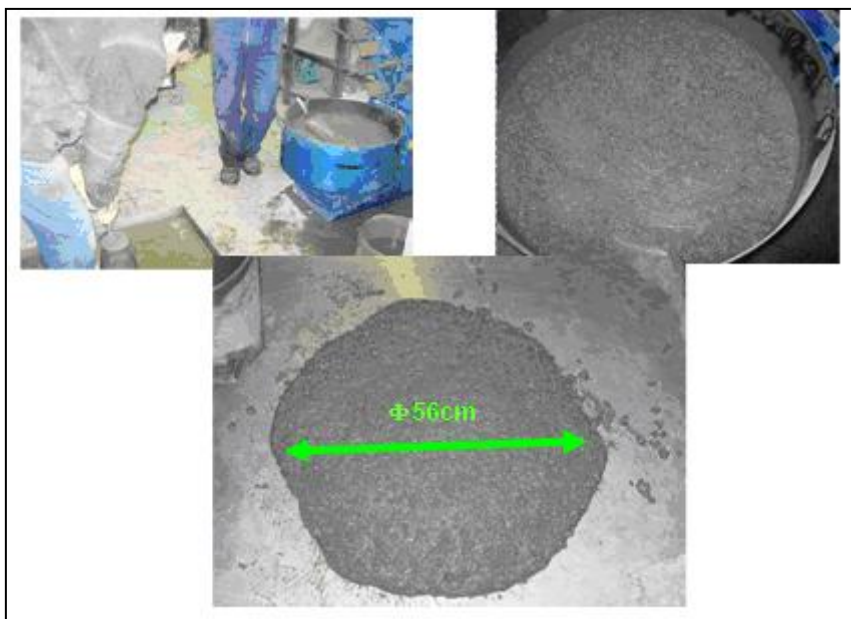


Figura 4.57. Fabricación y ensayos de consistencia hormigón autocompactante..

La mezcla 1 tuvo un comportamiento similar a las anteriores sin llegar a ser autocompactante, sin embargo, los resultados obtenidos en la mezcla 2 si se aproximaban de manera importante a los esperados en un hormigón autocompactante, por lo que se toma esta mezcla como la solución como aplicación del uso del sedimento dragado. Las características en fresco se muestran en la tabla 4.10.

	Mezcla 2
Contenido en aire(%)	3
Densidad (g/m3)	2,23
Diámetro de esparcimiento (cm)	56±1

Tabla 4.10. Principales características en estado fresco del hormigón obtenido con la mezcla 2.

En la caracterización en estado endurecido del hormigón fabricado a partir de la mezcla 2, en primer lugar, se intentan evaluar sus propiedades mecánicas, para ello se realiza un ensayo por triplicado de resistencia a la compresión. Los valores obtenidos en este ensayo se muestran en la tabla 4.11.

Probeta	Resistencia a la compresión (Mpa)
1	43,8
2	45,1
3	43,7
Media	44,2

Tabla 4.11. Valores de resistencia a la compresión a la edad de 28 días.

Como se puede ver en esta tabla, los valores obtenidos son más próximos a los esperados en un hormigón autocompactante convencional fabricado con un filler de naturaleza silícea.

Posteriormente se estudia las propiedades durables y se comienza por ver la compatibilidad medioambiental del hormigón fabricado y para ello se evaluó midiendo la capacidad de lixiviación del mismo, para ello se puso una probeta de hormigón en contacto con un agente lixiviante, en este caso agua desionizada, para así extraer sus componentes principales. Los resultados obtenidos, en relación a los metales pesados se muestran en la tabla 4.12.

Ensayo de lixiviación	
% en peso seco del material	94,8
Conductividad tras la filtración ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	8330
Temperatura media ($^{\circ}\text{C}$)	20,8
pH	12,66
Lixiviación L/S (mL/g)	10
Cadmio (mg/kg)	<0,01
Cromo (mg/kg)	<0,1
Plomo (mg/kg)	<0,1
Cobre (mg/kg)	<0,1
Níquel (mg/kg)	0,11
Zinc (mg/kg)	<0,2

Tabla 4.12. Resultados del ensayo de lixiviación.

Desde el punto de vista de la durabilidad, en primer lugar, se realizó un ensayo de porosimetría por intrusión de mercurio por duplicado en el que se midieron parámetros como la porosidad total, el diámetro medio de poro y la densidad aparente. Los resultados se muestran en la tabla 4.13.

	Porosidad total (% Vol.)	Diámetro medio de poro (4V/V(μm))	Densidad (g/cm ³)
Probeta 1	8,74	0,0437	2,269
Probeta 2	9,64	0,0394	2,203
Valor medio	9,19	0,041	2,236
COV (%)	6,92	7,32	2,08

Tabla 4.13. Parámetros obtenidos a través de la porosimetría de intrusión de mercurio.

Las curvas de distribución del tamaño de poros acumulada y diferencial se presentan en las figuras 4.58 y 4.59 para las probetas 1 y 2 respectivamente, en las que se puede observar que el diámetro de la mayoría de los poros se encuentra por debajo de $0.1\mu\text{m}$, mostrando 2 ó 3 máximos, el principal alrededor de $0.08\mu\text{m}$ y el secundario alrededor de $1\mu\text{m}$.

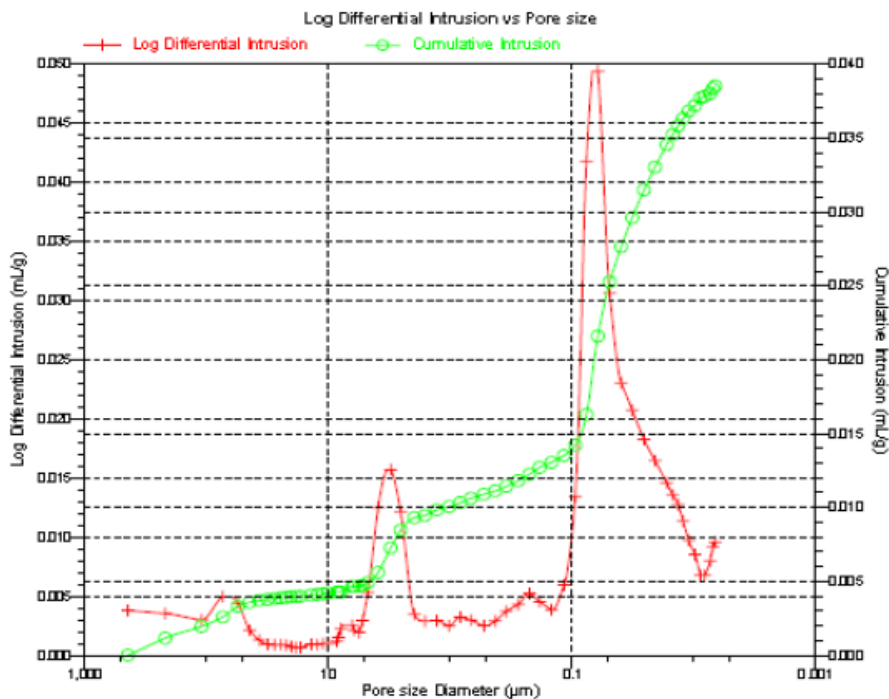


Figura 4.58. Distribución de tamaño de poros diferencial y acumulada. Probeta 1.

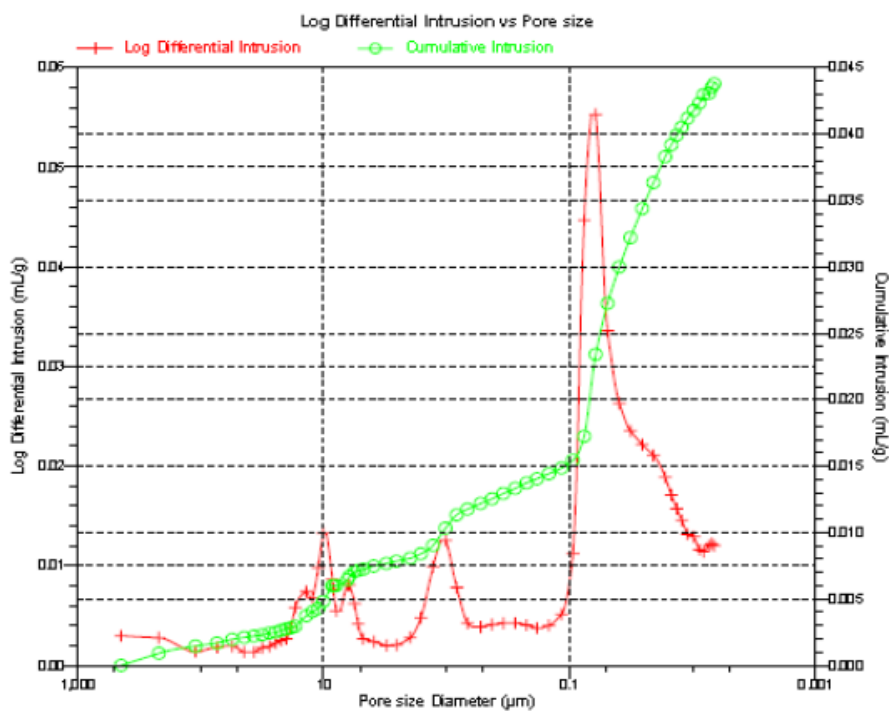


Figura 4.59. Distribución de tamaño de poros diferencial y acumulada. Probeta 2.

Se han llevado a cabo un análisis de las fases cristalinas de una probeta molida del hormigón obtenido por difracción de rayos-X. El difractograma obtenido se presenta en la figura 4.60, en la que se puede ver que los componentes mayoritarios son cuarzo, calcita y portlandita, sin apreciarse ninguna especie que en principio se suponga perjudicial para el hormigón.

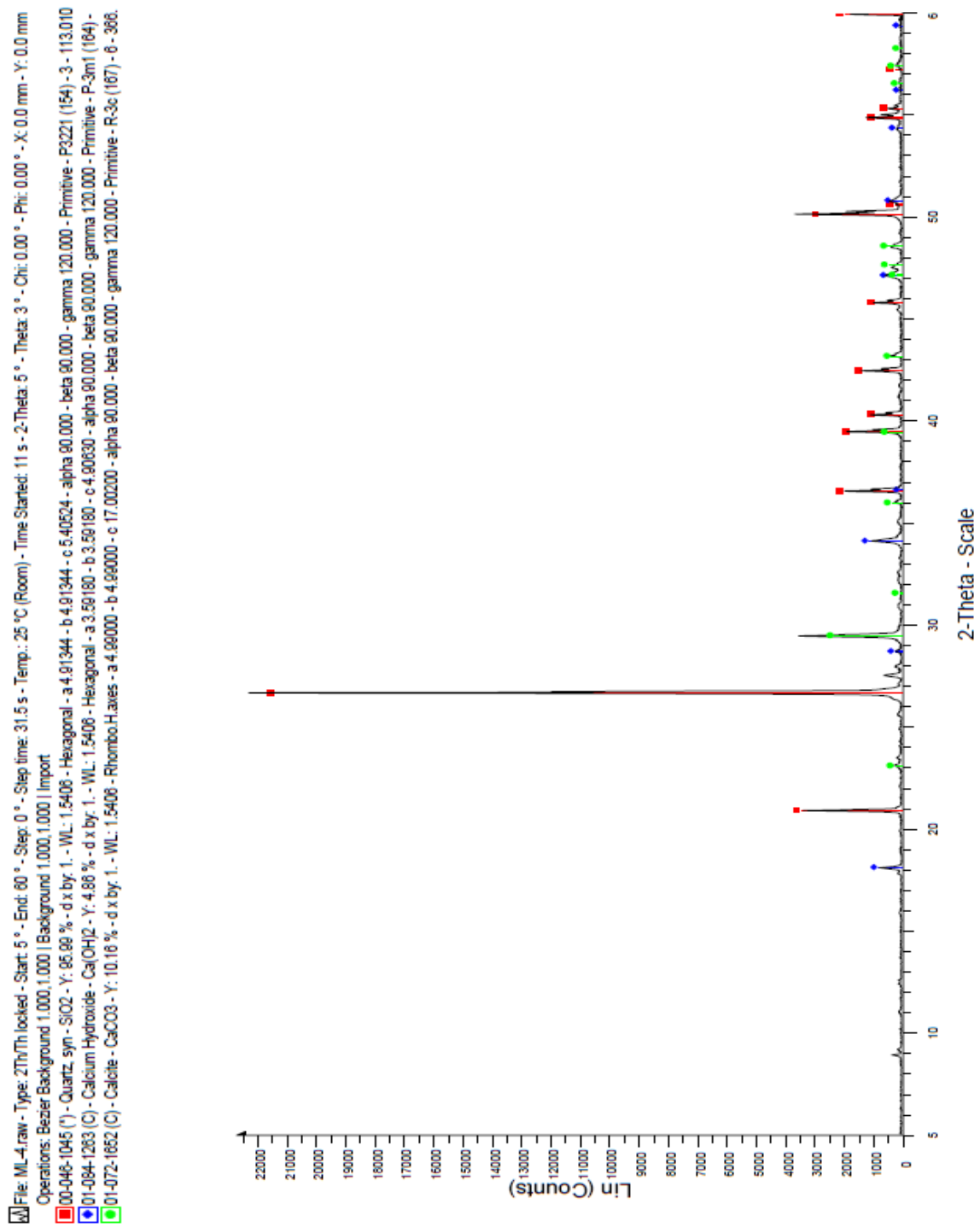


Figura 4.60. Difractograma correspondiente una de las probetas de hormigón fabricadas.

Otro indicador de durabilidad es la resistividad eléctrica de las probetas de hormigón fabricadas. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Probeta 1 = 49.94 K Ω .cm

Probeta 2 = 49.15 K Ω .cm

Como se puede ver, existe una muy buena reproducibilidad en los valores obtenidos para las dos probetas ensayadas.

Las propiedades de transporte a través de la matriz de hormigón se han analizado mediante medidas de los coeficientes de difusión de los iones cloruro en estado estacionario (D_s) y no estacionario (D_{ns}), en el ensayo denominado “multirrégimen”. Como se ha señalado anteriormente, este ensayo consiste en colocar la probeta de hormigón entre dos disoluciones diferentes, una de ellas, que aloja al electrodo negativo conteniendo iones cloruro. Al sistema se le aplica una diferencia de potencial de 12V a través de la probeta de hormigón, de esta forma los aniones cloruro migrarán debido al campo eléctrico aplicado. En las figuras 4.61 y 4.62 se puede ver la evolución del potencial efectivo para las dos probetas ensayadas y la conductividad medida a lo largo de todo el ensayo.

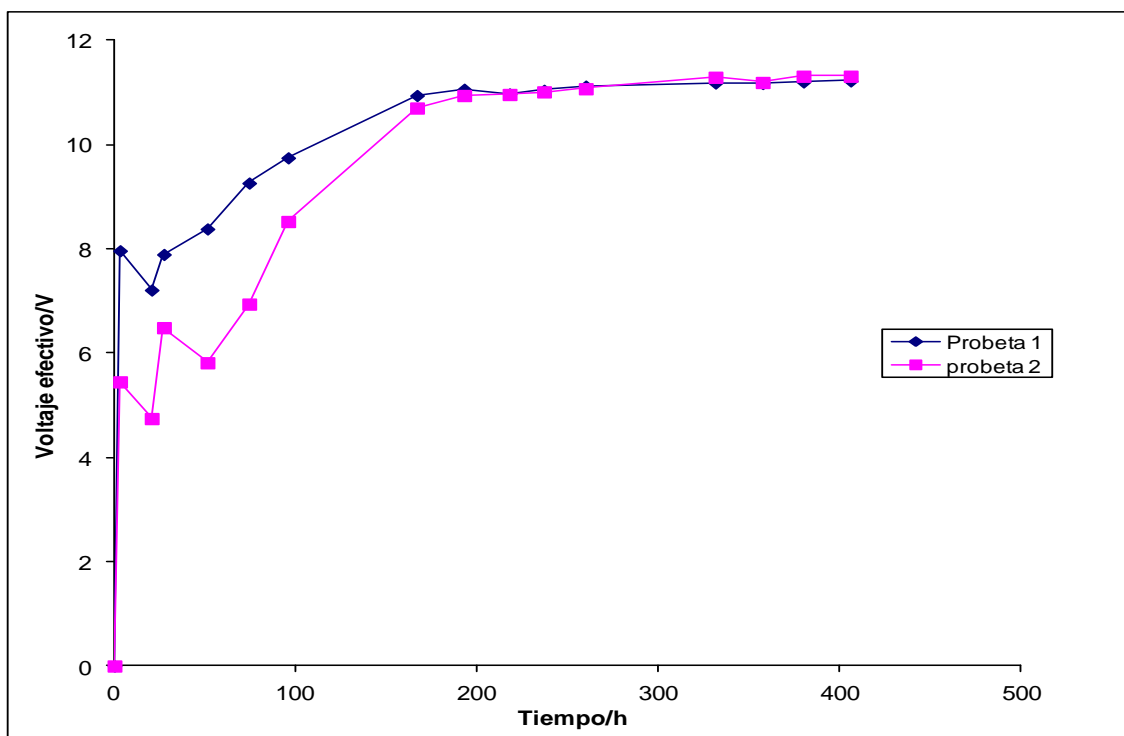


Figura 4.61. Evolución del potencial efectivo de cada una de las probetas.

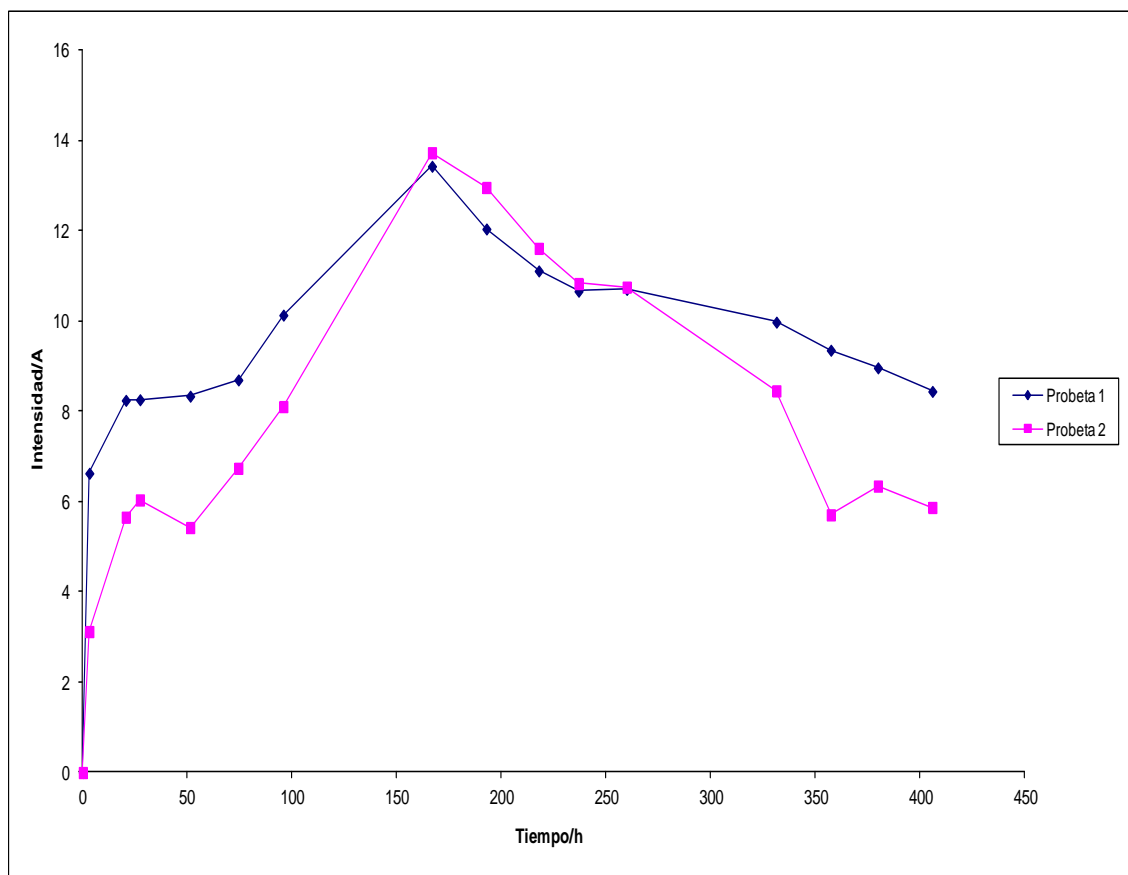


Figura 4.62. Evolución de la intensidad de corriente a lo largo del ensayo.

Como se ha señalado anteriormente, el ensayo consiste en medir la cantidad creciente de iones cloruro que va acumulándose en el anolito a partir de medidas de conductividad eléctrica de la disolución anódica. La cantidad de iones cloruro en el anolito, a lo largo del ensayo, puede verse en la figura 4.63.

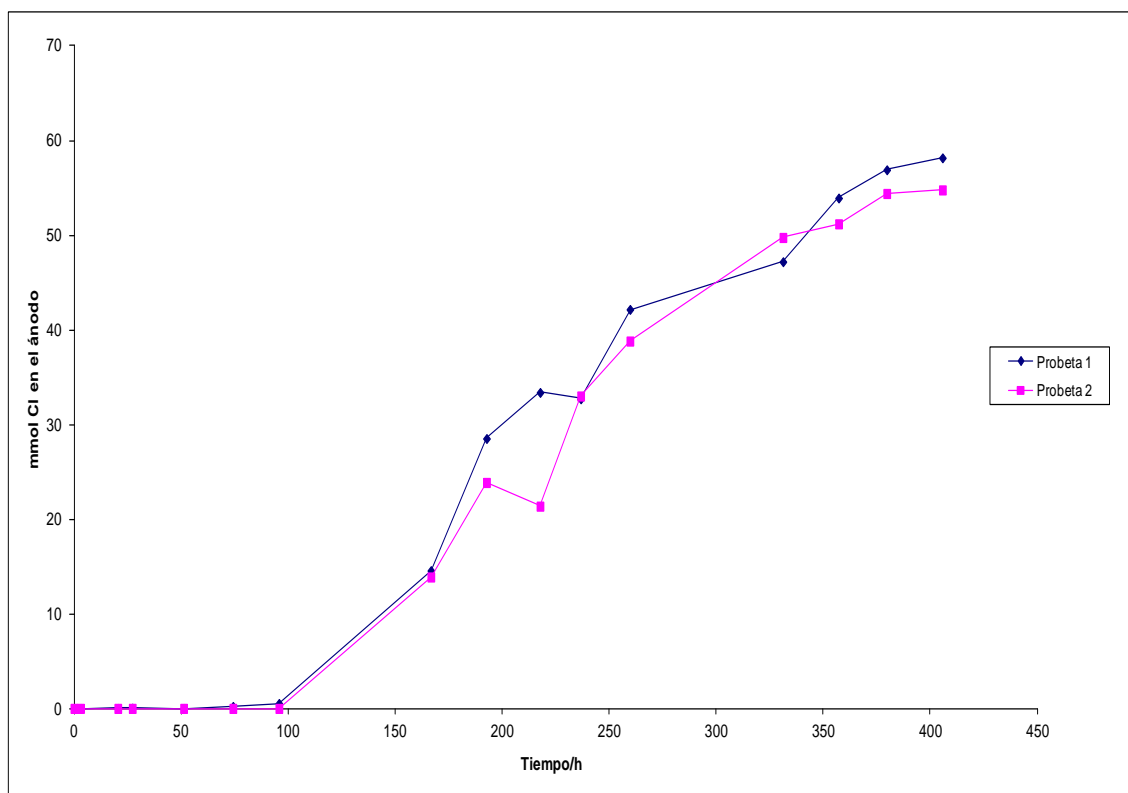


Figura 4.63. Acumulación de iones cloruro en el anolito.

Los coeficientes de difusión se calculan a partir de las curvas de la figura 4.63.

Los valores obtenidos para cada una de las probetas están representados en la tabla 4.14 y pueden verse en la figura 4.64.

	Ds (cm ² /s)	Dns (cm ² /s)
Probeta 1	1,21E-08	8,28E-08
Probeta 2	1,03E-08	1,09E-07
Media	1,12E-08	9,61E-08
Desv.	1,24E-09	1,89E-08
COV(%)	11,073	19,623

Tabla 4.14. Valores de los coeficientes de difusión obtenidos.

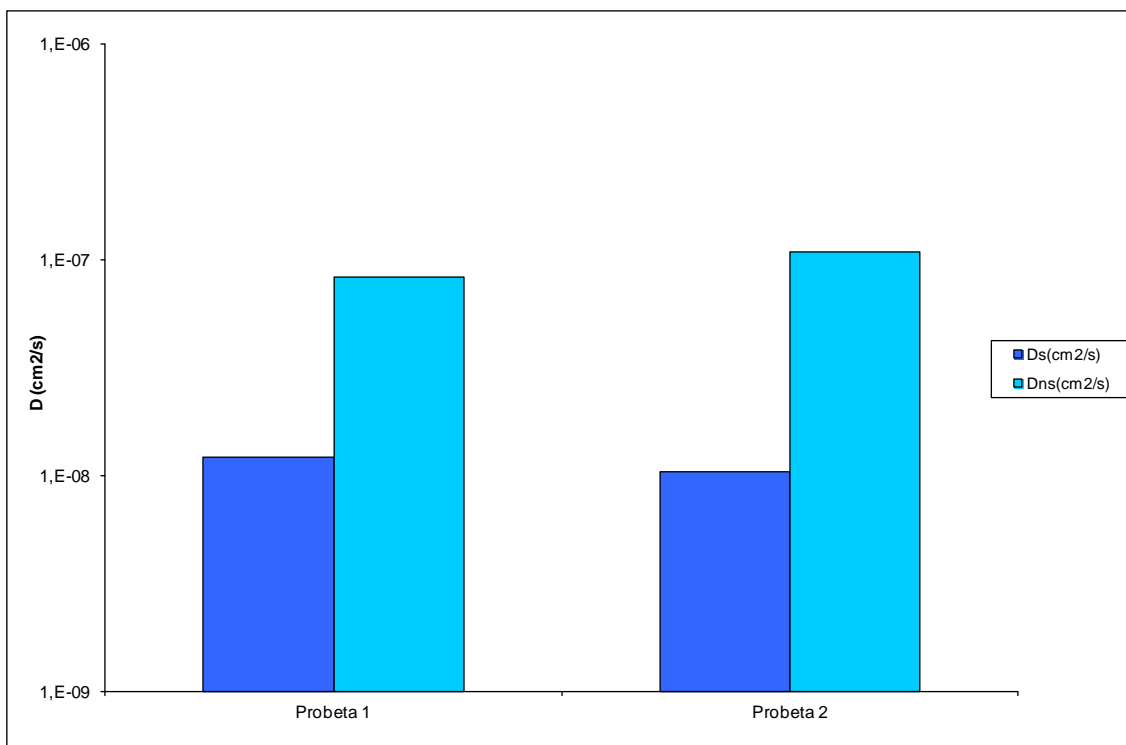


Figura 4.64. Coeficientes de difusión de los iones cloruro tanto en estado estacionario (Ds) como no estacionario (Dns) para las probetas ensayadas.

Mediante el ensayo de absorción capilar se determina el coeficiente de absorción de agua de las probetas de hormigón por acción capilar. En la figura 4.65 se representa la curva típica de absorción de agua en el hormigón endurecido al relacionarse el porcentaje de ganancia de masa de la probeta en función de la raíz cuadrada del tiempo.

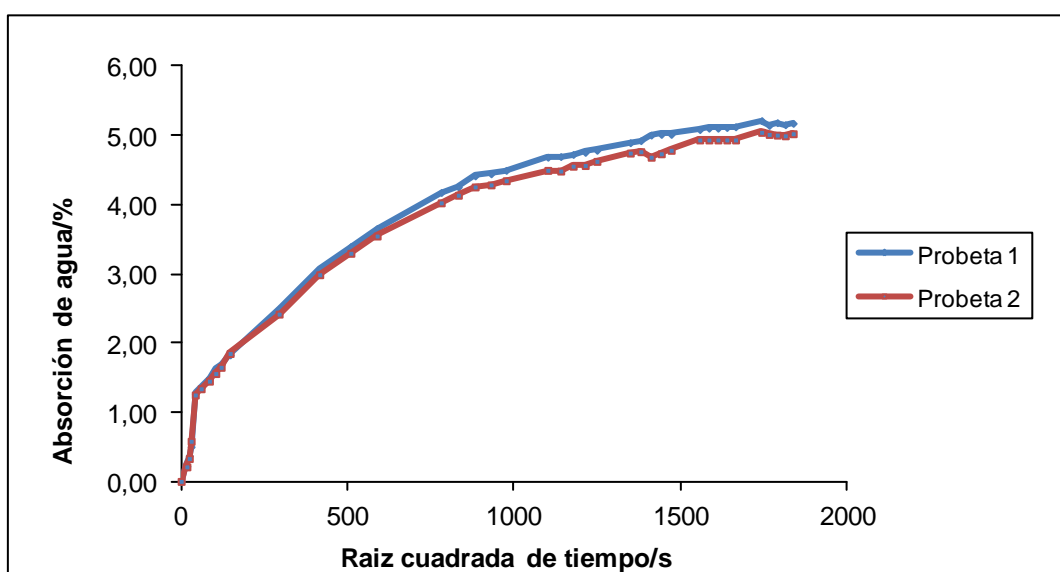


Figura 4.64. Absorción de agua en el hormigón endurecido

A partir de esta gráfica pueden calcularse los 3 parámetros que describen el proceso de capilaridad: m , K y ϵ_e . Estos valores se presentan en la tabla 4.15.

	Probeta 1	Probeta 2	Media	COV(%)
$M (s/m^2)$	7,41E+08	7,17E+08	7,29E+08	0,4
$K (kg/m^2 \min^{0.5})$	1,46E-03	1,42E-03	1,44E-03	2,3
$\epsilon_e (Kg/cm^3)$	3,91E-02	3,80E-02	3,86E-02	2,1

Tabla 4.15. Parámetros que describen el proceso de absorción capilar en las muestras de hormigón endurecido.

Capítulo V: DISCUSIÓN

Anteriormente se ha comentado que el uso de la electroquímica como herramienta de descontaminación ha despertado un gran interés en la comunidad científica durante los últimos años. Este creciente interés se debe, principalmente, a su potencial para tratar multitud de matrices como son los suelos, sedimentos e incluso materiales de construcción, y a que es aplicable a contaminantes de diferente naturaleza.

Cualquier proceso de descontaminación electrocinética de un material poroso debe ir acompañado de un estudio de los fenómenos que tienen lugar en la interfase sólido-líquido. Anteriores investigaciones han demostrado que para reducir el tiempo de tratamiento sin dejar de obtener rendimientos cuantitativos es necesario el uso de agentes potenciadores de estos fenómenos. La forma de actuar de estos agentes se va a centrar en regular el pH del sistema y en aumentar la solubilidad de los contaminantes y con ello su movilidad bajo la acción de un campo eléctrico. Para tratar metales pesados se van a usar agentes desorbentes como son el ácido acético y el ácido cítrico, disoluciones capaces de formar complejos e incluso ácidos débiles como el AEDT y el ácido húmico. Debido a su ausencia de carga eléctrica la solubilidad de los compuestos orgánicos aumentará mediante el uso de agentes surfactantes.

La aplicación de campos eléctricos para el tratamiento de sedimentos contaminados ha demostrado ser una técnica bastante eficaz, no obstante, teniendo en cuenta lo anteriormente comentado, las condiciones experimentales de los ensayos de descontaminación van a depender en gran medida de la naturaleza del material y, sobre todo, de la del contaminante. El fundamento de la técnica es el mismo, sin embargo, los procedimientos necesarios para aumentar la solubilidad de los contaminantes y los parámetros que afectan al proceso de descontaminación serán diferentes.

Este capítulo se centra en el análisis de los resultados obtenidos en cuanto al tratamiento electroquímico del material dragado, en función del contaminante, tanto desde el punto de vista del comportamiento eléctrico de la interfase sólido-líquido, como de la descontaminación propiamente dicha para terminar proponiendo una metodología para la selección de los parámetros experimentales del tratamiento para cada caso concreto.

5.1 POTENCIAL ZETA Y FENÓMENOS QUE AFECTAN A LA INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO

El desarrollo de los procesos que ocurren en la interfase sólido-líquido y en especial de los denominados fenómenos electrocinéticos es de vital importancia para el establecimiento del EOF y, por tanto, para el secado de los sedimentos y arrastre de los contaminantes. El parámetro que se usa para medir la magnitud de estos fenómenos electrocinéticos es el potencial zeta.

En el capítulo anterior se han mostrado los resultados obtenidos de potencia zeta para el material contaminado y sin contaminar en presencia de los diferentes agentes electrolíticos empleados. Esta comparación se ha realizado con el objetivo de conocer la influencia del contaminante en la distribución de la carga eléctrica superficial del material dragado.

La figura 4.11 muestra que las diferencias entre los valores de potencial zeta obtenidos con y sin contaminación por metales pesados no son muy significativas. En la figura 4.12 se observa que al tratar las muestras de sedimento contaminado con gasóleo con los surfactantes se obtienen valores similares a los de las muestras de sedimento limpio, con la particularidad de que el surfactante B también da valores positivos de potencial para pH ácidos.

En general, los valores de potencial zeta obtenidos con el sedimento contaminado son menores en valor absoluto que con el sedimento sin contaminar debido, principalmente, a la adsorción de los contaminantes sobre la superficie del sedimento.

Como se ha señalado anteriormente, el potencial zeta se puede determinar directamente en a través de medidas de micro-electroforesis o indirectamente, a través del EOF y de la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski. Es frecuente encontrar diferencias significativas entre los valores obtenidos por ambas técnicas, tanto en magnitud como en signo. Para explicar estas diferencias es necesario hacer referencia a las diferentes condiciones experimentales existentes.

5.1 Diferencias en las medidas de potencial zeta en función de la técnica utilizada

La mayoría de las investigaciones realizadas se centran en medidas de potencial zeta mediante técnicas de micro-electroforesis, con unas condiciones experimentales bastante alejadas de las reales al aplicar el tratamiento electroquímico al material. No obstante, estas medidas son de gran utilidad a la hora de establecer las características básicas del proceso, por lo que en esta investigación se han comparado los valores de potencial zeta obtenidos por micro-electroforesis con los obtenidos a través del EOF detectado en la celda electroquímica.

En los ensayos de descontaminación realizados se han detectado diferencias significativas en los valores de potencial zeta en función de la técnica de medida utilizada. Los valores de potencial zeta obtenidos por ambas técnicas difieren no sólo en valor absoluto, sino en muchos de los casos en el signo del mismo, y por tanto, en el signo de la doble capa eléctrica y en el sentido en el que el flujo tendrá lugar, lo que es de importancia práctica a la hora de diseñar un proceso de descontaminación.

Se han identificado tres factores que hacen que las condiciones de medida de ambas técnicas sean diferentes y por lo tanto se produzcan cambios en el valor absoluto e incluso en el signo del potencial zeta: **duración de la medida, empaquetamiento del material y la dilución.**

Respecto a la **duración** de los experimentos de medida, las diferencias en los valores del potencial zeta están fundamentalmente relacionadas con las reacciones electródicas. Considerando la electrólisis del agua como la única reacción que tiene lugar en los electrodos, de acuerdo con la ley de Faraday cada 96486 C de corriente suponen la formación de un equivalente de H^+ y otro de OH^- en el ánodo y en el cátodo respectivamente. Las reacciones electródicas son iguales en ambas técnicas, pero cuando se llevan a cabo ensayos de micro-electroforesis las medidas son cuasi instantáneas por lo que no se producen cambios detectables en el pH de las suspensiones. Sin embargo, los experimentos de electroósmosis se caracterizan por una evolución en el pH, de tal forma que se producirá un aumento en el cátodo mientras que el ánodo se irá acidificando con el tiempo. La duración de los experimentos también será la responsable de que el sistema no se caliente en exceso debido al paso de la corriente eléctrica en las medidas de micro-electroforesis, a pesar de que la intensidad de corriente sea elevada.

En lo que respecta al efecto del **empaquetamiento del material**, por efecto del campo eléctrico, los iones presentes en los compartimentos de la celda y en el interior del sedimento se moverán hacia el electrodo de signo contrario dando lugar a un fenómeno conocido como electromigración. En los experimentos de micro-electroforesis la electromigración también tiene lugar, pero en este caso se produce en el seno de la disolución, no en el interior del material contaminado. Esto hace que el efecto de la electromigración en el caso de la electroósmosis esté más limitado. El empaquetamiento del material estará en relación directa con la dilución. En el caso de las medidas de micro-electroforesis la dilución será más elevada lo que dará lugar a una mayor facilidad de disolución de especies, con las correspondientes alteraciones en el potencial zeta.

Como consecuencia de estos procesos se producen cambios en la concentración de todas las especies presentes en la fase acuosa y en el interior del material, esto implica alteraciones en la interfase sólido-líquido con la posibilidad de que se produzcan reacciones de precipitación, disolución, adsorción.... que en el caso de un material monolítico tendrán lugar sobre las propias superficies del material y en su fase acuosa mientras que en el caso de suspensiones las precipitaciones pueden tener lugar en el fondo de la célula electroforética.

Estos factores hacen que los datos obtenidos sean mucho más altos (en valor absoluto) en el caso de las medidas llevadas a cabo por micro-electroforesis, como se puede ver en la figura 5.1. En esta figura se representan varios de los ensayos realizados, tanto con metales pesados como con compuestos orgánicos, sin adición de ácido ni base frente a los valores iniciales de potencial zeta obtenidos por electroósmosis.

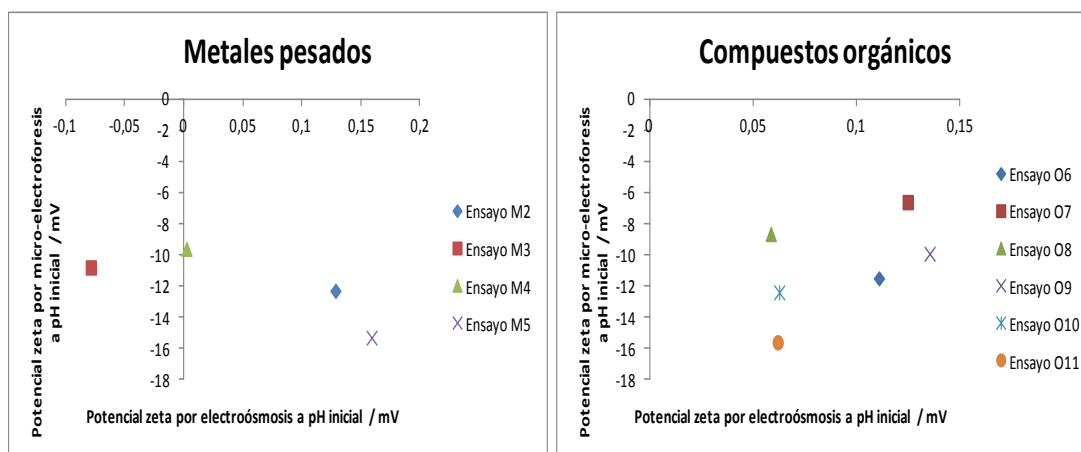


Figura 5.1. Potenciales zeta iniciales obtenidos por ambas técnicas

También se han representado los valores máximos de potencial zeta obtenidos por ambas técnicas, como se puede ver en la figura 5.2, siendo posible apreciar claramente estas diferencias en cuanto a la magnitud de los valores obtenidos.

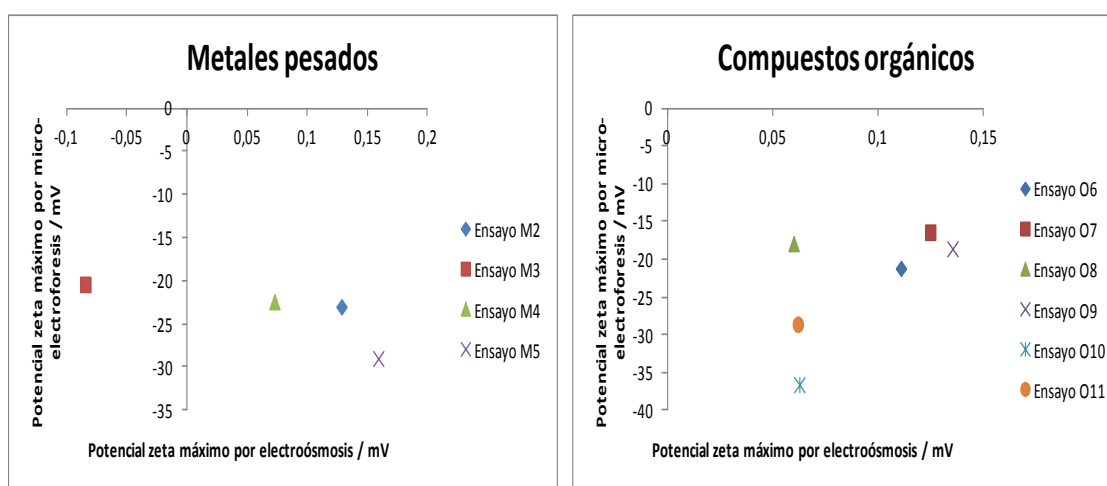


Figura 5.2. Valores máximos de potencial zeta obtenidos mediante ambas técnicas.

Para comprender los procesos involucrados en estos cambios en la carga superficial del sedimento en los distintos escenarios ensayados es importante tener en cuenta las características y la composición del material que, como se ha señalado anteriormente, está compuesto principalmente por sílice y calcita.

En el caso de los **metales pesados**, los valores obtenidos de potencial zeta con las medidas micro-electroforéticas son siempre negativos, incluso los obtenidos a pH cercanos a 2 tanto con sedimento limpio como para sedimento contaminado. Sin embargo, en las medidas de electroósmosis solamente se han obtenido flujos hacia el cátodo, es decir, potenciales zeta negativos, cuando se utiliza como catolito ácido

cítrico. Estas diferencias encontradas se han atribuido al efecto combinado de los tres factores identificados previamente: dilución, empaquetamiento y duración del ensayo.

Al realizar la suspensión del sedimento en agua y/o en los otros electrolitos tiene lugar una disminución de los protones de las distintas disoluciones y un aumento de la conductividad de las mismas, lo que es debido a una disolución de los diferentes componentes del sedimento. Del mismo modo, cuando se aplica un campo eléctrico a una suspensión diluida (micro-electroforesis) algunos de los fenómenos electrocinéticos anteriormente comentados pueden sufrir variaciones: la electromigración tiene lugar en el seno de la disolución, aumentando de esta forma la disolución de las especies con los correspondientes cambios en el potencial zeta; de esta forma, los valores de potencial zeta negativos, incluso a pH bajo, obtenidos por micro-electroforesis pueden atribuirse a la dilución de la calcita, así como la puesta en disolución de los metales contaminantes, con lo que la carga superficial viene determinada fundamentalmente por la de la sílice, de signo negativo.

Como se ha señalado anteriormente, las medidas de electroósmosis proporcionan valores de potencial zeta negativos sólo en el caso de utilizar ácido cítrico. Este ácido proporciona los valores más bajos de pH de todos los ensayos, así, a este valor tan bajo de pH se puede disolver la calcita y el potencial zeta vendrá dado, principalmente, por la sílice. Esta hipótesis se ve reforzada por el hecho de que el ácido cítrico favorece la formación de complejos solubles de calcio, como se puede ver en la tabla 5.1.

		Ca(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cr(II)	Cr(III)	Pb(II)	Ni(II)	Cd(II)
AEDT Me/Y⁴⁻	log β₁	11	18,8	16,5	13,6	23,4	18,04	18,62	16,1
Me/Hcit⁴⁻/Hcit³⁻/Hcit²⁻/Hcit⁻	log β	4,8	4,2	4,71			6,5	5,11	3,98
		3,3							
		1,1							
Me/CH₃COO⁻	log β_{1/...}		2,2				2		
Me(OH)x ↓	pK_s	5	18,8	16,7		30,2	14,4	15	14,4
Me(CO₃)x ↓	pK_s	8,4	9,6	10,65			13,5	6,87	13,7
Movilidad iónica X 10⁸ (m²/sV)		6,17	5,55	5,47		6,94	7,2	5,29	5,58

Tabla 5.1. Constantes de formación de complejos (log β) y de precipitación (pKs) para las diferentes disoluciones y metales involucrados en el proceso y valores de las diferentes movilidades iónicas en agua a 25°C.

En los otros casos el valor del pH es superior, imposibilitando la disolución de la calcita, lo que provocará que los metales se encuentren en forma de hidróxidos

precipitados en el seno del material. En los de carga negativa estarán adsorbidos específicamente iones positivos, estando asimismo la fase acuosa, dada la pequeña relación líquido/sólido de la celda electroquímica, saturada en distintas especies, revirtiendo el signo del potencial zeta, que sería positivo.

Con objeto de corroborar esta hipótesis, se ha llevado a cabo un experimento electroforético de adición de CaCl_2 sobre sedimento limpio. En la caracterización de los elementos mayoritarios del sedimento se ha determinado la concentración de iones determinantes de potencial a los que la carga superficial es cero. El punto de carga cero para los iones H^+ y OH^- está situado en el rango de pH entre 2-3,7, lo que indica que la superficie del cuarzo presenta carga negativa desde pH 2-3,7 hasta pH alcalinos. En la figura 5.3 se presenta la variación del potencial zeta en función de la concentración de calcio. En ella se aprecia que a bajas concentraciones el valor obtenido es similar al obtenido en agua para el sedimento limpio. Al aumentar la concentración de calcio disminuye el valor de potencial zeta, encontrando el punto de carga cero alrededor de 0.1 M de calcio con reversión del potencial zeta a concentraciones superiores. La adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hasta saturar la disolución, llevándola a pH de 11.7 hace que disminuya ligeramente el valor del potencial zeta, atribuible a la compresión de la doble capa, que sigue presentando valores positivos. Así pues, se demuestra que los iones Ca^{2+} se adsorben específicamente sobre este sedimento, siendo este comportamiento extensible a los otros cationes metálicos. De este modo se explican los distintos resultados obtenidos en los dos tipos de experimento y se pone de manifiesto la necesidad de realizar los ensayos previos de medidas de potencial zeta para el diseño de experimentos de remediación en condiciones lo más parecidas posible a las condiciones reales en las que se llevarán a cabo los tratamientos.

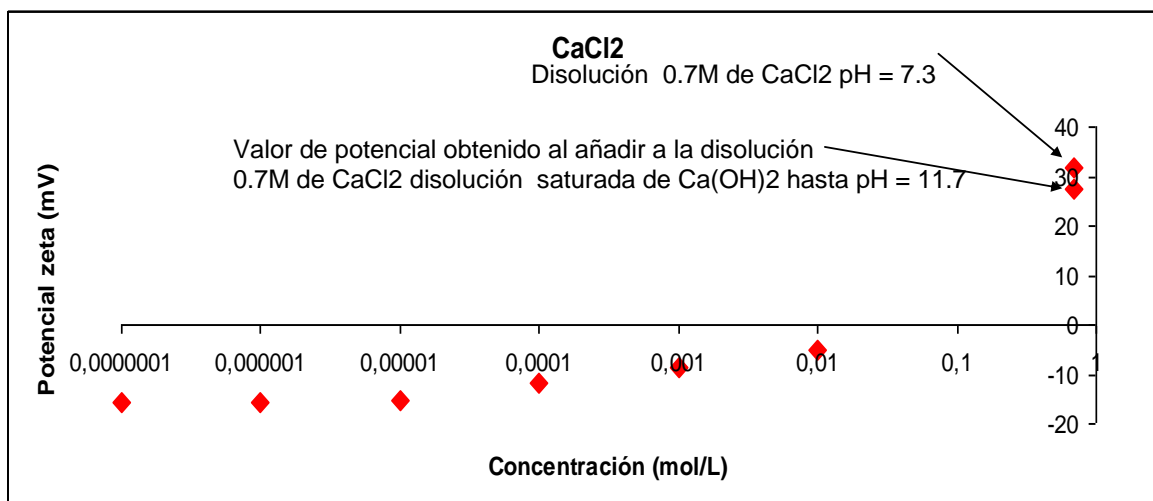


Figura 5.3. Valores de potencial zeta obtenidos por micro-electroforesis para muestras de sedimento limpio en disolución de cloruro de calcio.

En cuanto al sedimento contaminado con **compuestos orgánicos**, con la excepción de un reveso del potencial zeta a pH muy ácidos con surfactantes A (para sedimento limpio) y A y B (para sedimento contaminado con gasóleo) en micro-electroforesis, todos los valores, tanto en electroósmosis como en electroforesis son negativos. En estos ensayos también se ha registrado un descenso en el consumo de protones y un aumento de la conductividad al añadir el sedimento, los que indica que los valores negativos de potencial se deben a la disolución de las distintas fases del material. El cambio de signo en los valores de potencial zeta puede deberse a la posibilidad de que se produzca una re-adsorción de los compuestos orgánicos sobre la superficie del material. Estos procesos de re-adsorción, que se comentarán con detalle más adelante, pueden afectar al EOF y por lo tanto al potencial zeta. Las diferencias en cuanto a la magnitud de los valores obtenidos por ambas técnicas pueden explicarse en base a los tres factores anteriormente comentados. Como se ha señalado en el caso de los metales pesados, la celda electroquímica reproduce mejor las condiciones reales del proceso de descontaminación electrocinética que la cámara de micro-electroforesis. El fenómeno de la dilución se verá favorecido en la cámara electroforética, dando lugar a alteraciones en la magnitud de los valores de potencial zeta obtenidos. Del mismo modo, las reacciones electródicas y los correspondientes cambios de en el pH de las disoluciones y en el EOF se van a desarrollar en menos medida en la celda electroforética, afectando al potencial zeta y al movimiento de los compuestos orgánicos.

En cuanto a la **contaminación mixta**, los ensayos de micro-electroforesis muestran que el potencial zeta está fuertemente influenciado por las disoluciones empleadas. Las medidas de micro-electroforesis siempre han dado valores de potencial zeta negativos, incluso a pHs ácidos, lo que se debe, principalmente, al proceso de dilución de la calcita explicado anteriormente. En cambio, tanto con la celda electroquímica como con el dispositivo a escala planta piloto, los valores de potencial zeta calculados a partir del EOF son siempre positivos excepto al utilizar únicamente el surfactante como catolito. El signo positivo del potencial zeta se debe a la presencia del ácido acético, en cambio la presencia de un surfactante no iónico provoca que el EOF se dirija hacia el cátodo dando lugar a potenciales negativos. También se puede ver que al utilizar agentes potenciadores de los fenómenos electrocinéticos, los valores de potencial zeta para el material contaminado son más negativos debido a la absorción de los contaminantes en la superficie del material. La presencia de los contaminantes modifica significativamente la doble capa eléctrica del material dando lugar a valores de potencial zeta mayores en valor absoluto. La utilización de la mezcla de agentes no parece aumentar significativamente el proceso de descontaminación, en cambio sí da lugar a los valores más negativos de potencial zeta. Las diferencias entre la magnitud de los valores de potencial zeta obtenidos mediante ambas técnicas son similares a las obtenidas para los metales pesados y los compuestos orgánicos de forma individual, pudiéndose explicar en función de los parámetros anteriormente comentados.

5.2 DESCONTAMINACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO

Dado que el mecanismo de movilización de los metales pesados y de los compuestos orgánicos es totalmente diferente se va a discutir cada uno de ellos por separado.

5.2.1 Metales pesados

La eliminación de metales pesados de materiales porosos por métodos electrocinéticos ha sido ampliamente estudiada a lo largo de los últimos años, quedando completamente demostrada su viabilidad. Sin embargo, no existen muchos trabajos en los que se estudie el proceso desde el punto de vista de los diferentes factores implicados en la movilidad de los contaminantes y en la distribución de carga eléctrica a lo largo de la superficie del material.

La primera conclusión que se puede extraer en cuanto al rendimiento de los ensayos de eliminación de metales pesados es la necesidad de usar agentes capaces de potenciar los

fenómenos electrocinéticos. Al utilizar simplemente agua destilada solo se han obtenido buenos resultados para el níquel, mientras que los porcentajes de eliminación para el cadmio y zinc son muy bajos y para el cobre, cromo y plomo son prácticamente nulos. Otra conclusión destacable es la dificultad encontrada a la hora de eliminar los seis metales pesados de forma simultánea, por ello es necesario conocer las interacciones que se establecen entre el material, los contaminantes y las diferentes disoluciones utilizadas.

La concentración de los metales pesados y de las disoluciones electrolíticas, así como el tiempo de tratamiento, aparecen como factores fundamentales en la eliminación de los contaminantes. En referencia a la concentración de los agentes electrolíticos se ha comprobado que el rendimiento del proceso aumenta a medida que lo hace la concentración (figura 4.26). El tiempo de tratamiento también es un factor fundamental. En general, una duración inferior a dos semanas no es suficiente para conseguir buenos resultados, como puede verse en la figura 4.28.

El mecanismo de actuación de los agentes encargados de potenciar los fenómenos electrocinéticos se basa, principalmente, en establecer un control del pH del sistema y en favorecer la disolución de los contaminantes inorgánicos, afectando al potencial zeta del sistema. Esto se consigue mediante la solubilización por adición de ácidos y/o por la formación de complejos con los metales pesados. La formación de estos complejos solubles depende en gran medida de las disoluciones electrolíticas empleadas y de los metales pesados presentes en el material.

Anteriormente se han presentado las constantes de precipitación (pks) y de formación de complejos ($\log \beta$) de las diferentes y disoluciones y metales, junto con las movilidades iónicas de cada uno de los cationes (Tabla 5.1.). En esta tabla no aparecen las constantes correspondientes al ácido húmico debido a que este tipo de ácido presenta una composición bastante heterogénea que depende de las condiciones químicas bajo las cuales fue generado, por ello, el valor exacto de la constante es desconocido. Si bien no se han encontrado valores teóricos de constantes de formación de complejos para diferentes ácidos húmicos, varias investigaciones sugieren que este tipo de ácidos forma complejos estables con cobre (*Burriel, 1952*).

En general, cuando las constantes de precipitación (pKs) son elevadas, la tendencia del metal a precipitar aumenta, lo que implica mayores dificultades a la hora de movilizarlo para que sea eliminado. En cambio, a medida que las constantes de formación de complejos aumentan, se incrementan las posibilidades de eliminar el metal como parte de un complejo soluble.

La eliminación de metales pesados de un sedimento bajo la acción de un campo eléctrico es un proceso complejo por lo que la eficacia global se ha estudiado en base a la contribución de los parámetros clave del tratamiento: Potencial zeta, por la importancia que tiene en el desarrollo del EOF, pH inicial del anolito, pH inicial del catolito, pH final del anolito, pH final del catolito, densidad de carga que atraviesa el sistema, así como a la movilidad iónica de los diferentes cationes. Por último, teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, se ha considerado analizar la influencia de la capacidad de formar complejos entre los diferentes electrolitos y los metales, junto con las constantes de precipitación, ya que el material dragado contiene carbonatos que pueden provocar la precipitación de los metales y, de esta forma, dificultar su movimiento.

La importancia relativa de los parámetros señalados se ha estudiado desde un punto de vista estadístico mediante regresiones múltiples, tanto lineales como no lineales. En primer lugar se evaluó la influencia de cada parámetro clave identificado mediante una regresión lineal, con el único objetivo de tener una primera idea de la relación entre cada variable y la descontaminación. En la tabla 5.2 se muestran los valores de los coeficientes de correlación obtenidos, así como las pendientes.

	Coeficientes de correlación Pendiente	
ξ	0,36	113,9
pHi_ANO	-	-
pHf_ANO	0,07	0,251
pHi_CAT	0,62	-3,052
pHf_CAT	0,07	307,66
log Q	-	-
pKS oh	-	-
pKS CO3	0,59	-3,66
Quelación (log β)	-	-
Movilidad iónica	0,16	-

Tabla 5.2. Coeficientes de correlación y pendientes de cada uno de los parámetros clave identificados.

De los resultados de este análisis puede deducirse la importancia del pH inicial del catolito. A medida que la disolución se hace más ácida aumenta su capacidad para

disolver los metales favoreciendo su movilidad bajo el campo eléctrico. La capacidad de cada disolución para formar precipitados poco solubles también influye en el proceso global. A medida que la constante de precipitación aumenta, se favorecerá la formación de estos precipitados, por lo que la disponibilidad de los metales disminuirá. Por último, otro parámetro relevante es el potencial zeta, con una pendiente de signo positivo que indica que a medida que el valor del potencial aumenta, en valor absoluto, aumenta el porcentaje de eliminación de los metales pesados. Estos resultados coinciden con lo esperado salvo en el caso de la constante de formación de complejos, no obstante, la formación de estos complejos solubles es especialmente importante, por lo que esta variable sí se tendrá en cuenta posteriormente.

A continuación se ha intentado establecer una correlación global entre todas ellas mediante varios análisis de regresión no lineales. Sin embargo, de esta forma se pudo explicar únicamente un 43,32% de la varianza. Teniendo en cuenta las características del sistema de estudio, con seis metales pesados diferentes, se decidió evaluar la influencia de cada una de las variables identificadas en la descontaminación de cada metal por separado, para lo que se utilizó un análisis de regresión múltiple. La precisión de este ajuste se examinó eliminando de la ecuación los términos correspondientes a las variables que peor se ajustaban y dejando que permanecieran únicamente los que mejor lo hacían. Los resultados de los análisis mostraron que la capacidad de los metales para formar precipitados en forma de carbonatos disminuía el valor del ajuste por lo que se decidió retirar esta variable de la ecuación final, de la forma:

$$\% \text{ descontaminación} = 100 \times [a + b1 \times \xi + b2 \times \text{pHi anolito} + b3 \times \text{pHf anolito} + b4 \times \text{pHi catolito} + b5 \times \text{pHf catolito} + b6 \times \log \beta + b7 \times \text{pKs CO}_3 + b8 \times Q]$$

Las unidades del potencial zeta y de la carga pasada son: ξ (mV), Q (C/m), respectivamente. Las correlaciones obtenidas para cada uno de los metales pueden verse en la tabla 5.3. Los guiones indican que la variable ha sido descartada en la correlación.

	a	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7	b8	R
Cobre	5,29	20,56	-	-	-	-	2,15	-	2,50E-07	0,92
Cadmio	96,59	36,26	-32,28	-3,78	1,6	11,46	-	-	-	0,69
Cromo	170,19	301,05	-12,58	11,61	6,37	-16,53	-	-	9,66E-07	0,78
Plomo	-3,57	-1080,57	-9,76	38,22	-12,53	33,65	5,7	-	-2,89E-07	0,97
Níquel	-154,47	-360,93	-21,88	12,92	3,73	24,7	-	-	4,09E-07	0,92
Zinc	14,12	362,25	-	-	-	-	-0,68	-	-	0,76

Tabla 5.3. Variables de la ecuación final de descontaminación obtenida.

En el caso del plomo, la mejor correlación se ha obtenido considerando todas las variables identificadas anteriormente. ($R^2 = 0,97$). Para el cadmio, el cromo y el níquel, el valor de la constante de formación de complejos no parece aumentar significativamente la precisión del ajuste, por lo tanto fue eliminada a la hora de evaluar la eficacia de la extracción. Los valores de los coeficientes de correlación obtenidos fueron, respectivamente, 0,69, 0,78 y 0,92. Un comportamiento diferente puede verse en el caso del cobre y del zinc ($R^2 = 0,92$ y 0,76), para los que la mejor correlación se obtuvo considerando, a parte del potencial zeta, las constantes de formación de complejos. En estos casos el pH no parece ser un parámetro de especial importancia en los resultados finales.

En la figura 5.4 se puede ver una comparación entre los valores de descontaminación experimentales y los calculados a partir de la ecuación.

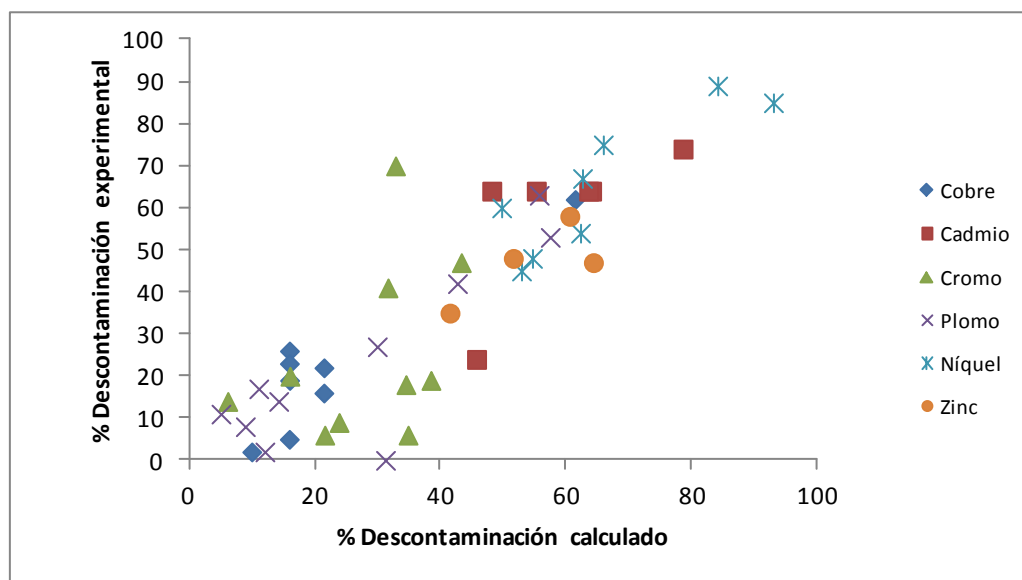


Figura 5.4. Comparación entre los valores de descontaminación experimentales y los calculados. $10^7 \times [\% \text{ Descontaminación} / \text{Densidad de carga}] / C^{-1} \text{ m}^2$.

La distribución final de cada metal en ambos compartimentos de la celda se ha estudiado para los ensayos M2, M3, M4 y M5, comparando los resultados obtenidos con los electrolitos más comunes en descontaminación de metales pesados con los obtenidos al usar agua destilada. De acuerdo con los resultados obtenidos, el potencial zeta y las constantes de formación de complejos son los factores que más influyen en la eliminación del zinc. El zinc en medio acuoso forma el complejo estable $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Complejos estables también pueden formarse al utilizar ácido cítrico y AEDT, por lo tanto, en su movimiento se dirigirá al cátodo, de acuerdo con el fenómeno de la electromigración. En los ensayos llevados a cabo con ácido cítrico el movimiento de este metal se ve incrementado por el fenómeno de electroósmosis. El mismo comportamiento puede verse en el caso del níquel, que en medio acuoso formará el complejo estable $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La formación de complejos con ácido cítrico y AEDT también está favorecida de acuerdo con los valores de las constantes de formación de complejos de la tabla 5.1. Como se ha comentado con anterioridad, el pH es uno de los más importantes factores en la eliminación del níquel, provocando la disolución de este metal cuando se llegan a valores bajos de pH y así favoreciendo su movimiento hacia el cátodo. La presencia de cobre en el anolito de la celda electroquímica en el ensayo llevado a cabo con ácido cítrico puede explicarse mediante la formación de complejos negativos. Los complejos lineales y tetraédricos $[\text{CuCl}_2]^-$ y $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ pueden formarse con el cloruro presente en la disolución y, posteriormente, viajar hasta el ánodo de acuerdo con el fenómeno de la electromigración. El mismo comportamiento puede verse en el caso del cromo, pueden formarse complejos negativos $[\text{CrCl}_4]^-$ con movimiento en dirección al ánodo. Este movimiento se ve favorecido por el EOF generado en los ensayos realizados con agua destilada, ácido con acético y AEDT. El movimiento del cadmio está fuertemente influenciado por el pH del sistema, por ello su comportamiento es similar al observado en el níquel. Pequeñas cantidades de plomo pueden detectarse en el anolito, por lo tanto, el comportamiento de este metal puede ser explicado desde el punto de vista de la formación de complejos negativos, especialmente con AEDT, $[\text{PbY}]^{2-}$, obteniéndose los mejores resultados de extracción de este metal al usar este electrolito.

En la eliminación del cobre, los mejores resultados se han obtenido utilizando AEDT en el polo negativo de la celda electroquímica (ensayo M5). Este mismo agente ha servido para eliminar cuantitativamente el plomo, sin embargo, la eliminación del níquel y del

zinc ha conseguido utilizando ácido acético, aunque tampoco se han obtenido malos resultados con AEDT. El ácido acético también ha sido el agente que mejores resultados ha ofrecido en la eliminación del cadmio, pero esta vez ha sido necesario utilizarlo en ambos polos de la celda. El mismo procedimiento se ha seguido para tratar el cromo, pero en este caso utilizando ácido cítrico. También es necesario indicar que el AEDT no ha resultado ser del todo malo para tratar el cromo. El ácido acético ha proporcionado los mejores resultados en la eliminación de todos los metales simultáneamente. Para este mismo ácido se ha comprobado la influencia de la concentración y de la duración del ensayo en el rendimiento final. Los resultados muestran el rendimiento de la extracción aumenta con la concentración del electrolito, en principio debido a que al aumentar la concentración aumenta la densidad de carga que atraviesa el sistema. Del mismo modo, la extracción aumenta con la duración del ensayo. Se ha comprobado que una duración de dos semanas es suficiente para conseguir una extracción cuantitativa, no obstante, en algunas ocasiones, al final del ensayo, puede verse un descenso del rendimiento del proceso que puede ser debido a un proceso de re-adsorción del contaminante sobre la superficie del sedimento.

De forma general, se puede señalar que la eficacia del proceso puede explicarse en base a una combinación de los diferentes factores implicados que en función del metal específico tendrán distinta importancia.

5.2.2 Gasóleo de locomoción

La ausencia de carga eléctrica de estos contaminantes hace que sea necesario el uso de surfactantes para movilizarlos bajo la acción de un campo eléctrico. El número de trabajos de descontaminación realizados en presencia de surfactantes ha aumentado durante los últimos años, sin embargo, no existen muchos datos acerca de cómo afecta la presencia de estos surfactantes a un parámetro fisicoquímico como el potencial zeta.

Como se ha comentado anteriormente el potencial zeta está íntimamente relacionado con el EOF y por lo tanto con la movilidad de los compuestos orgánicos, por ello un conocimiento de los factores que afectan a este potencial zeta será fundamental para obtener buenos resultados de descontaminación.

En el caso de los metales pesados se ha demostrado que los cambios en el potencial zeta debidos a variaciones en el pH ocasionadas por las reacciones electródicas y la capacidad de formar complejos entre las disoluciones y los metales pesados influyen en

gran medida en el proceso de descontaminación. En el caso de los compuestos orgánicos, al no poseer carga eléctrica neta, van a ser los surfactantes los encargados de aumentar su solubilidad y así hacer que se desplacen con el EOF.

Con el objetivo de comprobar esta hipótesis, en la figura 5.5, se han representado las relaciones entre la densidad de carga acumulada al final de cada ensayo de descontaminación, el potencial zeta medio calculado por electroósmosis y los porcentajes de descontaminación obtenidos en los ensayos O6, O7, O8, O9, O10 y O11.

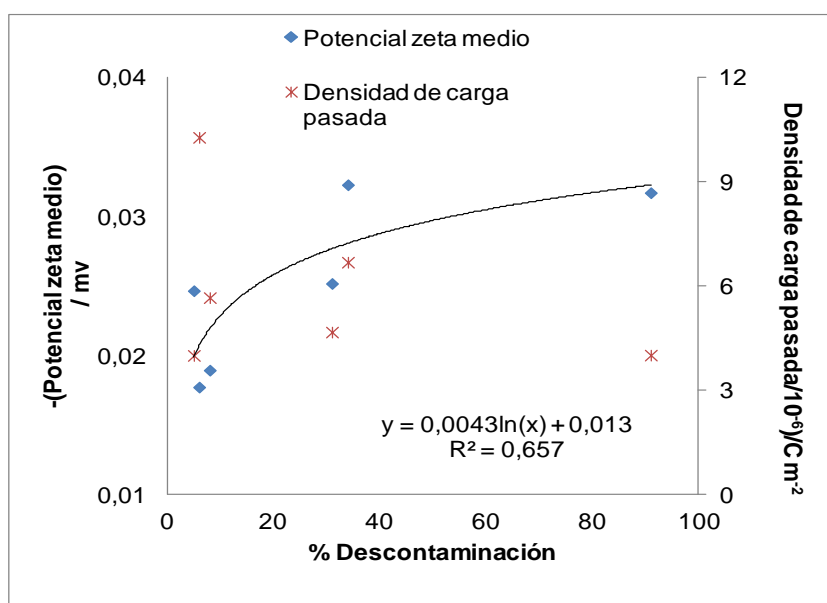


Figura 5.5. Porcentaje de descontaminación en función de la densidad de corriente y del potencial zeta medio calculado por electroósmosis.

En esta figura puede verse que no existe una relación clara entre la densidad de carga pasada y el porcentaje de descontaminación, lo que podría hacer suponer que el fenómeno de la electromigración no es el factor más relevante a la hora de eliminar los contaminantes orgánicos del material dragado. Del mismo modo se puede ver que el potencial zeta medio puede ajustarse mediante una línea de tendencia de forma exponencial, aunque el coeficiente de regresión es bastante pobre. Como se pudo ver en el capítulo de resultados, el EOF más alto se obtiene al utilizar el surfactante C, obteniéndose también los resultados más altos de descontaminación, lo que demuestra la influencia del EOF en la eliminación de los contaminantes.

El proceso de descontaminación de compuestos orgánicos es bastante complejo. Parte de esta complejidad se debe a que los surfactantes, en primer lugar, eliminan los

contaminantes orgánicos del sedimento, pero a la vez se adsorben en la superficie del sólido cambiando las características de ésta. Como resultado puede tener lugar una re-adsorción de los compuestos orgánicos sobre las paredes del material. Este proceso de adsorción dependerá de propiedades químicas del contaminante como son la solubilidad en agua, acidez, tamaño molecular y polaridad, así como de las propiedades específicas del sustrato entre las que se distinguen el pH, el contenido en materia orgánica, el contenido en arcillas y la capacidad del material para intercambiar cationes. En base a que los centros activos de la superficie del material pueden verse ocupados tanto por el surfactante como por el contaminante orgánico, los cambios encontrados en el comportamiento de los distintos ensayos se deben a las diferencias entre las disoluciones electrolíticas utilizadas y el orden en el que se aplican dentro del tratamiento electroquímico del material. En este sentido, los resultados obtenidos muestran que el mayor porcentaje de descontaminación alcanzado ha sido al utilizar el surfactante C como catolito en el proceso electroquímico, sin necesidad de ningún proceso previo de lavado del material.

La adsorción del gasóleo sobre la superficie del material se aproxima al modelo establecido por Langmuir, como se puede ver en la figura 5.6. Este modelo relaciona la concentración de contaminante en el sólido y en el líquido a través de la ecuación:

$$C_s = \frac{q_0 K C_l}{1 + K C_l} \quad (22)$$

Donde C_s y C_l son las concentraciones de gasóleo en el sólido y en el líquido respectivamente y q_0 y K son los coeficientes con un valor de 0,004494 g/g y 11961,72 g⁻¹mL⁻¹.

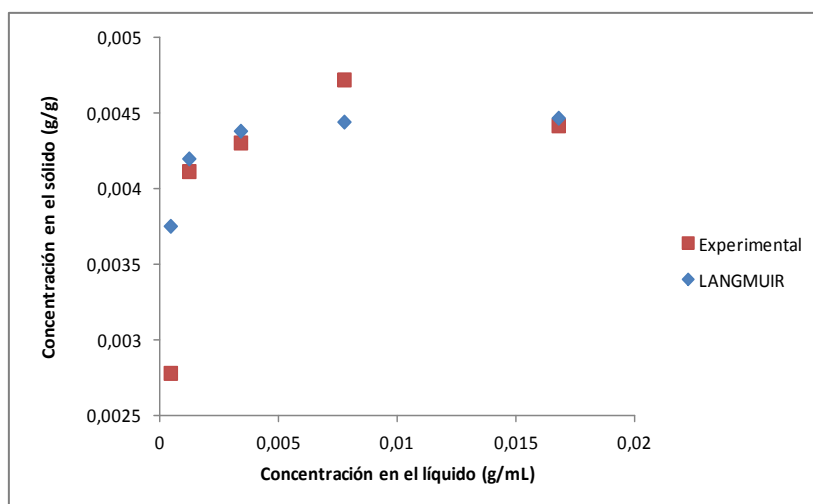


Figura 5.6. Isoterma de adsorción del gasóleo sobre el material y comparación con el modelo de Langmuir.

Según el modelo establecido por Langmuir todos los sitios del sólido tienen igual actividad para la adsorción dando lugar a una monocapa. Un aumento en la temperatura implicaría un aumento de la movilidad de las partículas adsorbidas sobre la superficie del material, favoreciéndose el proceso de la desorción y con ello aumentando la movilidad de los contaminantes.

Para cada uno de los agentes electrolíticos utilizados, las diferencias entre los valores de potencial zeta obtenidos por micro-electroforesis para el sedimento limpio y para el sedimento contaminado proporcionan una idea de los cambios que se producen, a causa del contaminante, en la doble capa eléctrica del sistema matriz-disolución ($\Delta\xi(C)$). Por otro lado, la influencia del surfactante en el sistema matriz-contaminante puede ser evaluada mediante las diferencias existentes entre los valores de potencial zeta, obtenidos por micro-electroforesis, del material contaminado en presencia de los surfactantes y los valores de potencial zeta obtenidos para el sedimento contaminado en agua destilada ($\Delta\xi(E)$). En la figura 5.7-a pueden verse cada una de estas contribuciones para los diferentes surfactantes. Los porcentajes de descontaminación obtenidos en los ensayos O6 a O11, en función de la suma de ambas contribuciones pueden verse en la figura 5.7-b.

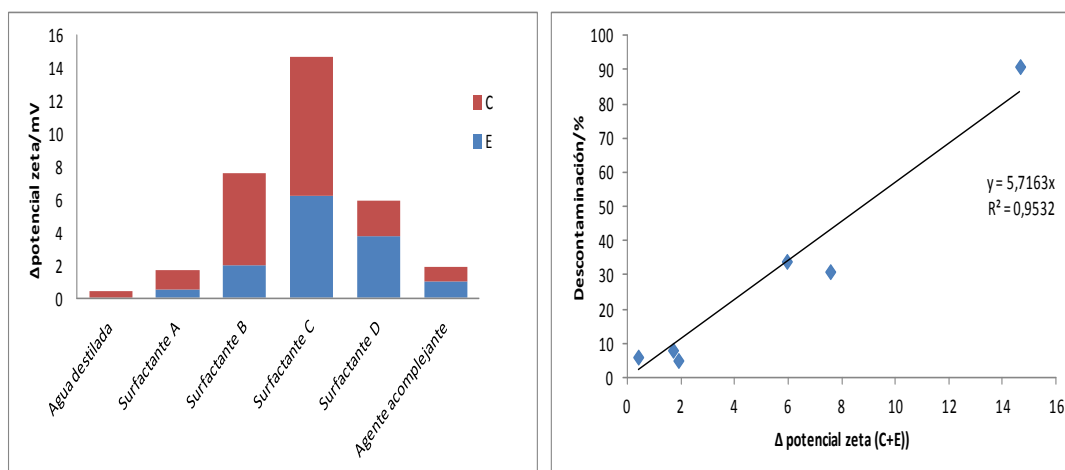


Figura 5.7. a) Contribución individual de $\Delta\xi$ debida al contaminante (C) y a la disolución (E). b) porcentajes de descontaminación de los experimentos O6 a O11 en función de $\Delta\xi$ (C+E).

De esta figura puede deducirse que el proceso de descontaminación del material se verá influenciado tanto por el gasóleo como por el agente potenciador de los fenómenos electrocinéticos, siendo la suma de ambas contribuciones la que mejor se ajusta al porcentaje de descontaminación. Por lo tanto, para seleccionar el mejor agente, o al menos, disminuir el número de intentos a la hora de extrapolar el proceso, se debería seguir el siguiente procedimiento:

- Medir el potencial zeta de suspensiones de material dragad limpio y contaminado en presencia de los diferentes agentes. El valor absoluto de esta diferencia será la contribución C.
- Medir el potencial zeta de suspensiones de sedimento contaminado en agua y en presencia de los diferentes agentes. El valor absoluto de esta diferencia será la contribución E.
- Seleccionar el agente más adecuado en función del máximo valor de C+E.

La relación entre el parámetro que incluye ambas contribuciones, la del gasóleo y la del surfactante, y el potencial zeta medio calculado a través de las medidas del EOF durante los ensayos de descontaminación puede verse en la figura 5.8. Se puede decir que hay una buena relación lineal ($R = 0,899$) entre el potencial zeta medio obtenido por electroósmosis y el potencial zeta inicial del sedimento contaminado en cada una de las disoluciones correspondientes.

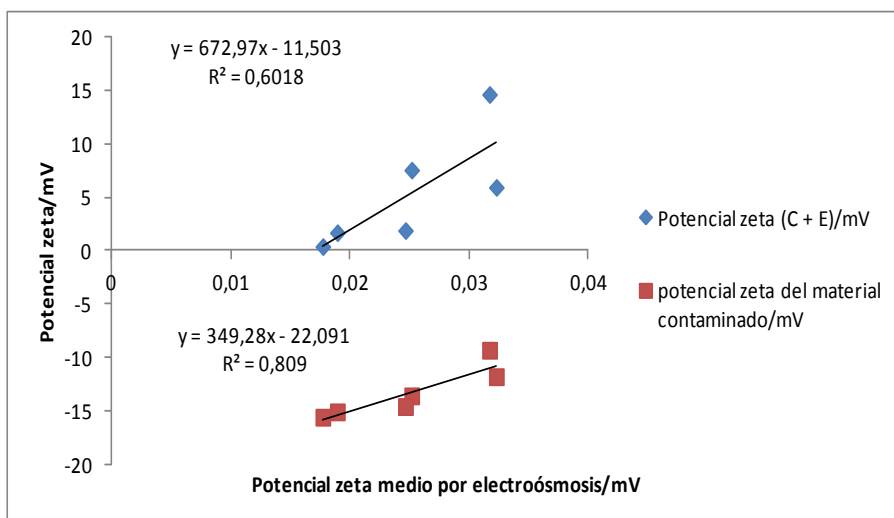


Figura 5.8. Relación entre el potencial zeta medio calculado a través del EOF medido durante los ensayos de descontaminación, y ambos, el parámetro que incluye ambas contribuciones y el potencial zeta obtenido por micro-electroforesis en el sedimento contaminado.

Por otro lado, el potencial zeta obtenido a través de la contribución del gasóleo y de los surfactantes se ajusta mucho mejor con la cantidad total de EOF que atraviesa la celda durante el ensayo, está relación puede verse en la figura 5.9.

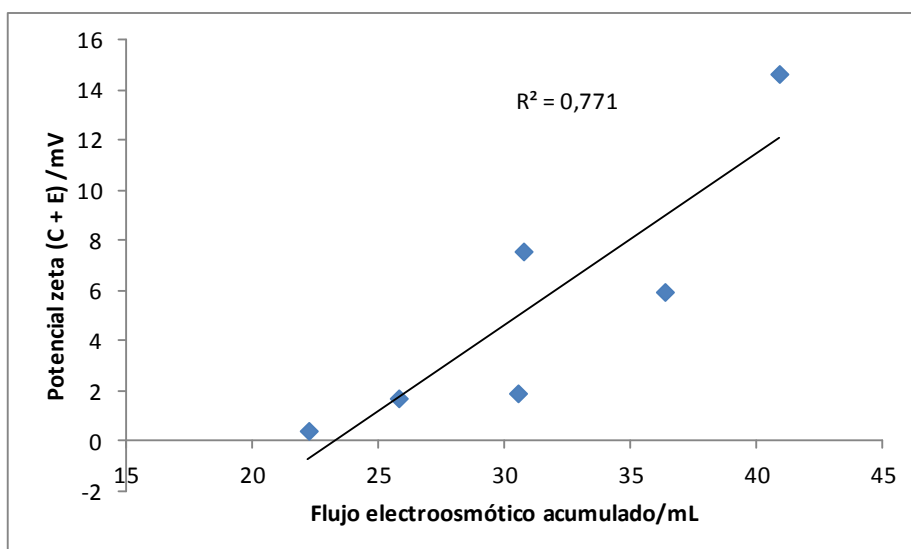


Figura 5.9. Potencial zeta (G + E) con la cantidad total de EOF medido durante los ensayos de descontaminación.

Es importante señalar que todas estas relaciones son válidas para el tipo de sedimento dragado, los contaminantes y los electrolitos utilizados en este trabajo, siendo necesario

hacer especial referencia a varios puntos: a) necesidad de seleccionar el surfactante más adecuado, que se consigue estudiando las interacciones que tienen lugar entre el surfactante, el material y los contaminantes al aplicar el campo eléctrico. b) Comprobar la influencia que tiene el lavado previo del material contaminado con los surfactantes, para así poder evitar errores a la hora de escoger el surfactante más adecuado para un tipo de contaminación determinada. c) Para un sistema dado, el potencial zeta obtenido por micro-electroforesis del material contaminado parece tener relación con el potencial zeta medio obtenido a través del EOF, y no con la eficacia del proceso de extracción. La eficacia del proceso puede relacionarse con el parámetro formado por ambas contribuciones, potencial zeta ($G + E$), calculado en base a las diferencias en los valores de potencial zeta halladas en condiciones experimentales distintas.

5.2.3 Contaminación mixta

Las actividades industriales han dado lugar a un gran número de emplazamientos contaminados con compuestos de diferente naturaleza. Si bien la eficacia de la aplicación de campos eléctricos ha sido demostrada para metales y para compuestos orgánicos de forma individual, pocos estudios se han llevado a cabo cuando están presentes de forma simultánea. Anteriormente ha quedado demostrado que la eliminación de metales pesados mediante campos eléctricos dependerá de multitud de factores entre los que destacan el potencial zeta, el pH y la capacidad de formar complejos entre los metales y las disoluciones. Del mismo modo, el potencial zeta es especialmente importante a la hora de eliminar compuestos orgánicos mediante el EOF. Cuando se trata de eliminar contaminantes de diferente naturaleza el éxito del proceso dependerá de cómo afecta la presencia de un contaminante a la movilidad del otro y de cómo interaccionan ambos con el sedimento.

Cuando el material contiene contaminantes de naturaleza orgánica e inorgánica, los sitios activos de la superficie del material pueden quedar ocupados por los compuestos orgánicos, lo que provocaría un descenso en la adsorción de los metales pesados, afectando de manera significativa a su movilidad. Teniendo en cuenta esto surge la idea de dividir el proceso en dos etapas, en la primera se trata la contaminación orgánica mediante surfactantes, un vez que los compuestos orgánicos desaparezcan la competencia por los centros activos del material disminuirá, por lo que la movilidad de los metales pesados se verá incrementada. Sin embargo, existe la posibilidad de que se

produzcan fenómenos de re-adsorción de los compuestos orgánicos y/o surfactantes afectando a la movilidad de los metales pesados.

Como se puede ver en 4.46 los mejores resultados en cuanto a los metales pesados se han obtenido en el ensayo C3. El porcentaje de eliminación del gasóleo ha resultado ser similar en los 3 ensayos realizados, no obstante, los valores más altos se han obtenido al realizar un paso previo de lavado del material con el surfactante.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el tratamiento de cada contaminante de forma individual, se puede suponer que el fenómeno de la electromigración desempeñará un papel importante en la descontaminación de los metales pesados, mientras que para eliminar los compuestos orgánicos se necesitará la presencia de un intenso EOF.

En la representación de la densidad de carga frente a la duración del ensayo (figura 4.41) se puede ver que los valores más bajos se obtienen en la primera parte del ensayo C3, cuando en la celda electroquímica está presente el surfactante C, sin embargo estos valores de densidad de carga vuelven a aumentar en la segunda parte de este ensayo, con el ácido acético para eliminar los metales pesados.

La densidad de carga que atraviesa el sistema está relacionada con el potencial zeta del mismo, esta relación puede verse en la figura 5.10 en la que se representa la densidad de carga al final de los ensayos C1 y C2 y al final de cada una de las etapas del ensayo C3 frente al potencial zeta medio.

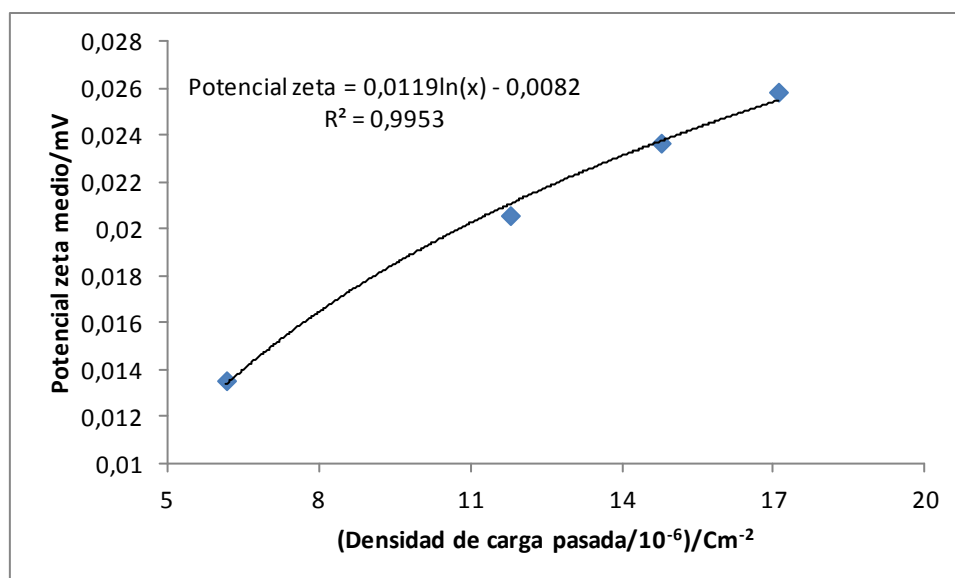


Figura 5.10. Relación entre el potencial zeta y la densidad de carga pasada.

También es necesario señalar que en la segunda parte del ensayo C3 se han detectado valores elevados de EOF. La presencia de este flujo es interesante, especialmente cuando el material contiene contaminantes de diferente naturaleza ya que los sitios activos de la superficie del material pueden quedar ocupados por los compuestos orgánicos, lo que provocaría un descenso en la adsorción de los metales pesados, afectando de manera significativa a su movilidad.

En los ensayos C1, C2 y C3 el EOF se recoge en el anolito debido a la presencia del ácido acético, excepto en la primera parte del ensayo llevado a cabo en dos etapas, que se recoge en el catolito. Considerando cada una de las etapas del ensayo C3 por separado, la presencia de un EOF hacia cada polo de la celda electroquímica puede ser una herramienta extra de gran utilidad a la hora de eliminar los contaminantes de diferente naturaleza.

Los resultados de descontaminación obtenidos indican que el método más recomendado para tratar la contaminación mixta sería un método multi-etapa. Con este método se consiguen minimizar las interacciones de un tipo de contaminantes con respecto al otro consiguiéndose rendimientos elevados en relación con los metales pesados y unos valores de eliminación de compuestos orgánicos de una magnitud muy similar a la obtenida en los ensayos electrocinéticos convencionales.

En lo referente a la utilización del dispositivo a escala planta piloto, los resultados obtenidos son muy satisfactorios, aunque los valores obtenidos son menores que en el caso de descontaminación en celda de laboratorio. La comparación en el rendimiento de extracción de los ensayos C5 y C3 puede verse en la figura 5.11. Los datos de extracción obtenidos en la celda están calculados en función del límite de detección de la técnica utilizada.

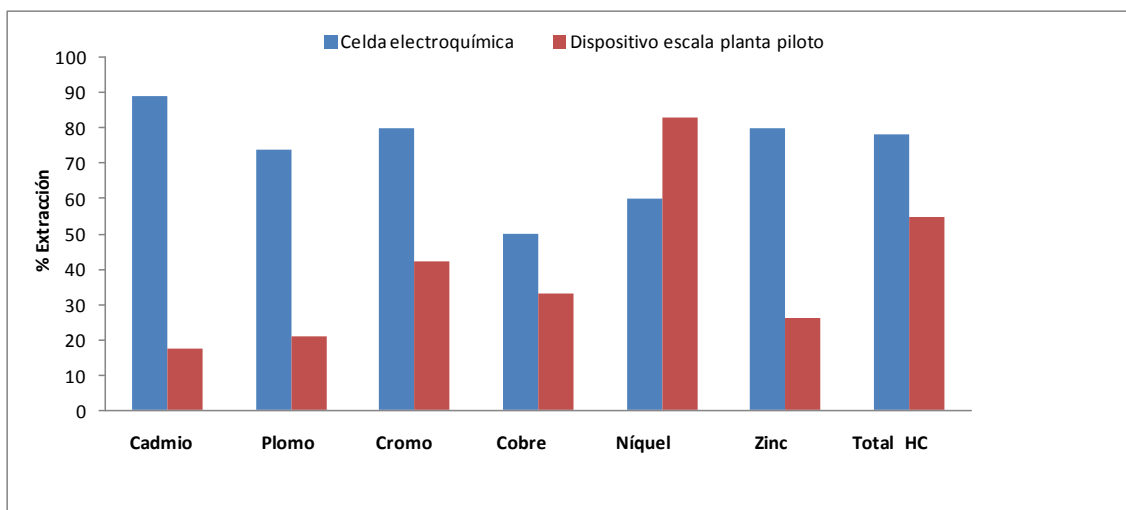


Figura 5.11. Comparación entre los valores de extracción obtenidos mediante ambos dispositivos.

Únicamente se ha obtenido una mejora en el caso del níquel, para el resto de metales los resultados de extracción son bastante inferiores a los obtenidos con la celda electroquímica. El descenso en el rendimiento de la extracción puede deberse a una serie de factores que difieren en gran medida en función del uso de un dispositivo u otro. Entre los factores identificados están las dimensiones y la cantidad de material tratado. El dispositivo a escala planta piloto es mucho más grande que la celda electroquímica, por lo tanto es capaz de tratar cantidades mucho más grandes de material, en lugar de unos pocos gramos pueden realizarse ensayos con varias decenas de kilos. Las diferencias en cuanto al tamaño de los dispositivos, junto a las observadas en cuanto a la forma y tamaño de los electrodos, pueden afectar a la distribución de corriente por la superficial del material dragado. También es necesario comentar que los fenómenos electrocinéticos, en especial las reacciones que ocurren en los electrodos, son diferentes en ambos sistemas. La extensión de las reacciones electródicas y los cambios de pH son más bajas en el dispositivo a escala planta piloto, lo que puede

afectar a la solubilización de los metales pesados y por lo tanto a su movimiento bajo la acción del campo eléctrico.

La intensidad del fenómeno de la electromigración al utilizar el dispositivo más grande se ve afectada por los factores anteriormente comentados, por lo tanto la eliminación de los metales pesados se verá afectada en gran medida por el desarrollo del EOF. Como se puede ver en la distribución de los metales al final del ensayo el cobre, el cromo y el plomo se acumulan en el anolito. La presencia de cobre en el anolito puede deberse a la formación de complejos con carga negativa capaces de moverse por electromigración. Un comportamiento similar puede observarse en el caso del cromo, formándose complejos negativos con el anión cloruro, $[\text{CrCl}_4]^-$, que se dirigen hacia el anolito. El mismo comportamiento puede esperarse para el cobre. La presencia de plomo en el catolito puede considerarse prácticamente despreciable, el movimiento de este catión no puede ser explicado a través del EOF. La presencia de plomo en el catolito es prácticamente despreciable, su movimiento hacia el anolito puede ser explicado por la formación de complejos negativos, sin embargo, los complejos negativos de plomo son menos estables que aquellos formados con cobre o cromo, por ello, los porcentajes de extracción para este metal son los más bajos. Al final del ensayo de descontaminación tanto en níquel, el zinc y el cadmio van a acumularse en ambos polos del dispositivo. La presencia de níquel y zinc en el catolito puede explicarse teniendo en cuenta su capacidad de formar complejos positivos de la forma $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n+}$, capaces de migrar bajo la acción del campo eléctrico.

En referencia a los compuestos orgánicos, los resultados obtenidos con el dispositivo a escala planta piloto son peores que con la celda electroquímica, no obstante las diferencias son menos acentuadas que en el caso de los metales pesados. Como se ha señalado anteriormente, en el caso de los compuestos orgánicos los cambios de pH ocasionados por las reacciones electródicas no influyen tanto como para los metales pesados. La distribución de los compuestos orgánicos a los 14 y a los 28 días en el dispositivo a escala planta piloto indica un movimiento hacia el polo negativo, siendo la cantidad encontrada en el polo positivo prácticamente despreciable. Estos resultados coinciden con el sentido del EOF detectado en la primera parte del ensayo C4, por lo que se puede suponer que es en esta primera parte cuando se movilizan la mayor parte de los compuestos orgánicos.

Sin embargo, la mayor diferencia se atribuye a la temperatura de trabajo para ambos sistemas. Como se ha comentado, el ensayo en el dispositivo de planta piloto se llevó a cabo en diciembre, en el exterior, con temperaturas máximas y mínimas promedio de X e Y durante el tratamiento, muy distintas de los experimentos en celda realizados a 25°C en el laboratorio.

5.3 METODOLOGÍA DE DISEÑO DEL PROCESO

Los resultados obtenidos en este trabajo han mostrado que la descontaminación de un material poroso mediante campos eléctricos es un proceso complejo en el que intervienen multitud de factores como por ejemplo los cambios de pH, que hacen aumentar la solubilidad de los metales, o la capacidad de formación de complejos entre los metales y los diferentes electrolitos utilizados. El tipo de electrolito, su concentración y su uso en uno o en ambos polos de la celda dependerá del tipo de metal pesado que contamine el material dragado. En este sentido, para cumplir con uno de los objetivos propuestos, se ha **diseñado una metodología Multietapa** que permita la optimización del diseño del proceso para así poder obtener un rendimiento elevado sin necesidad de aumentar el tiempo y el coste del proceso con ensayos preliminares.

Un esquema de la metodología propuesta se puede ver en la figura 5.12. Al enfrentarse a un sedimento para descontaminar electrocinéticamente, el primer paso, necesario en cualquier proceso de descontaminación, es la realización del inventario de contaminantes y el nivel límite al que hay que llegar.

- Si la contaminación se debe exclusivamente a metales pesados, teniendo mezcla de varios, la primera etapa del tratamiento será con ácido acético en el cátodo. En base a los distintos metales que contuviera, puede ser necesaria una etapa posterior con otro electrolito (por ejemplo, si tiene Pb, puede ser necesaria una segunda etapa con EDTA).
- Si la contaminación se debe exclusivamente a gasóleo de locomoción, lo que puede ser extensible a otros compuestos orgánicos, es necesario seleccionar el surfactante o disolución más adecuada mediante medidas de interacción del contaminante y el agente potenciador por electroforesis.
- Si la contaminación se debe a metales pesados y gasóleo de locomoción, en una primera etapa se eliminan los compuestos orgánicos como si fuesen los únicos

contaminantes en las fases necesarias, dependiendo del nº de especies y en una segunda etapa se eliminan los metales.

Teniendo en cuenta las características del material de estudio, la relación de metales pesados analizada y su concentración, se puede decir que los mejores resultados globales se han obtenido utilizando como catolito ácido acético 0,5M. De forma individual, el AEDT 0,1M aparece como el agente más apropiado para tratar plomo. Este ácido también ha demostrado ser eficaz en el tratamiento del cobre, sin embargo, para alcanzar un nivel de descontaminación aceptable es necesario utilizar una disolución 0,5M y un tratamiento previo del material con ácido húmico. Los mejores resultados para níquel y zinc se han obtenido con una disolución de ácido acético 0,5M como catolito. Con este ácido en ambos polos de la celda y en una concentración de 0,1M se ha conseguido eliminar el 74% del cadmio presente en el material. Los mejores resultados para el cromo se consiguen con ácido cítrico 0,3M en ambos polos de la celda, no obstante, el AEDT también ha demostrado ser un agente adecuado para el tratamiento de este material.

Cuando el sedimento contiene gasóleo de locomoción se seleccionaron una serie de agentes en función de los resultados de potencial zeta obtenidos. De entre todos estos agentes, sin duda, los mejores resultados se obtienen directamente al utilizar el surfactante C como catolito. Cuando el material contiene ambos tipos de contaminantes las pruebas realizadas revelan que lo mejor es realizar un tratamiento multietapa, utilizando primero el surfactante C y después el ácido acético para eliminar los metales pesados.

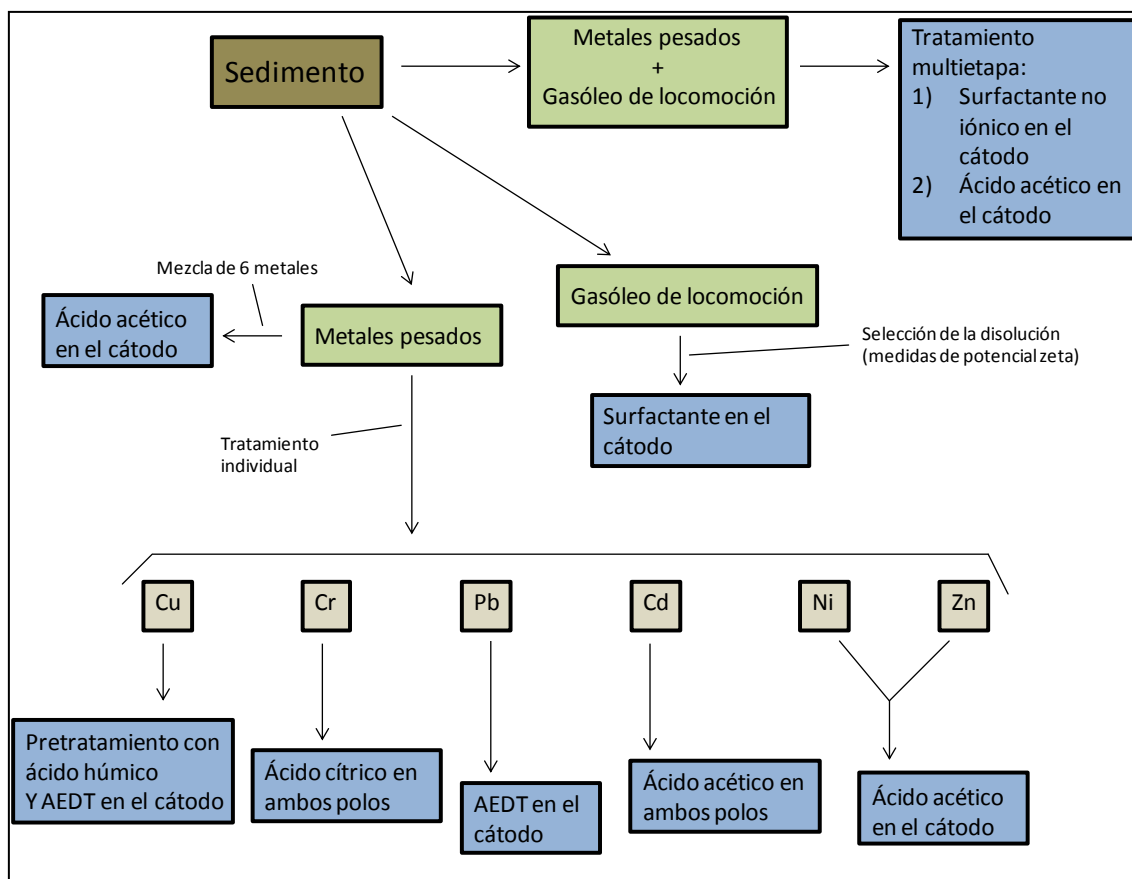


Figura 5.12. Esquema para seleccionar el agente electrolítico más adecuado en función del tipo de contaminante.

5.4 REUTILIZACIÓN DEL MATERIAL DRAGADO.

Como se ha comentado en el capítulo I, el aumento de la sensibilidad medioambiental y las condiciones económicas actuales han llevado a la necesidad de considerar el material dragado como un recurso en lugar de como un residuo. En base a las características del material dragado, uno de las principales vías para su reutilización es como materia prima en la industria de la construcción. Sin embargo es necesario evaluar las diferentes posibilidades existentes y la mejor forma para hacerlo es diseñando un protocolo para su reutilización. En este protocolo deberán quedar claramente establecidos los análisis a los que tiene que ser sometido el material y los ensayos necesarios para evaluar su compatibilidad con la solución planteada.

5.4.1 Aplicación del protocolo de reutilización del material dragado.

En base a los resultados de las pruebas realizadas el material dragado ha resultado ser no peligroso, inocuo para el medio ambiente y completamente compatible para formar parte de un material como el hormigón autocompactante.

A la hora de diseñar un hormigón uno de los parámetros más importantes es la granulometría del árido. En la figura 5.13 se representa la distribución granulométrica del sedimento y se compara con las franjas de distribución de tamaños límites que se describen en la EHE-08 para el árido fino de hormigones (Tabla 28.4.1.b-EHE) y del filler para hormigones autocompactante (Artículo 17 del Anejo 17-EHE).

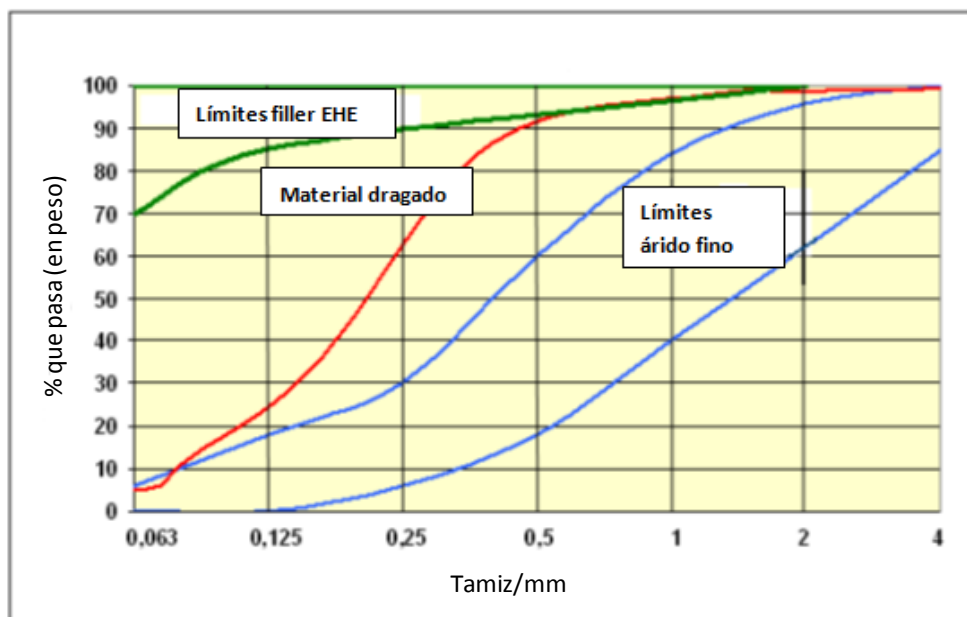


Figura 5.13. Análisis granulométrico del material en comparación con los valores establecidos en la EHE-08.

En esta figura se puede ver como la distribución granulométrica del material lo sitúa entre ambos valores, es decir, el material no es lo suficientemente fino como para poder ser utilizado de manera completa como árido fino y demasiado grueso como para poder utilizarse exclusivamente como filler para autocompactante. Según estos resultados el material dragado debería ser utilizado como sustitución parcial de árido fino o como filler pero con aportes de partículas más finas.

El hormigón autocompactante presenta una serie de propiedades en estado fresco que hacen que sea especialmente interesante y que les hacen diferentes al hormigón

convencional. Para llegar a una solución que cumpliera los condicionantes de autonivelación conllevó el ajuste de diferentes mezclas para poder conseguir el equilibrio de las partículas finas usadas con la gran demanda de agua que solicitaban. Gracias al uso de aditivos superplastificantes de naturaleza de policarboxilatos modificados se obtuvo soluciones de hormigones autocompactantes con una sustitución importante de las partículas finas por sedimento tratado

En relación con la **compatibilidad medioambiental** los ensayos de lixiviación mostraron que, en todos los casos excepto para níquel, los valores obtenidos están por debajo del límite de detección de la técnica utilizada. Es decir, el hormigón autocomactante fabricado, bajo la acción de un agente lixivante, no libera contaminantes como para ser considerado peligroso

La **durabilidad** del hormigón fabricado con el sedimento se evaluó, en primer lugar, mediante ensayos de porosimetría por intrusión de mercurio. Los resultados finales mostrados en la tabla 4.13 indican un valor medio de porosidad total de 9,19 %, siendo este valor muy parecido al esperado para un hormigón autocompactante fabricado con un filler normal de naturaleza silícea.

La micro-estructura del hormigón fabricado se analizó mediante ensayos de difracción de rayos-X. En el difractograma obtenido en el que se muestran las principales fases cristalinas del hormigón autocompactante en esta figura se aprecia la formación de las fases típicas presentes en este tipo de materiales, destacando etringita, calcita, hidróxido de calcio y cuarzo. Como puede verse en el difractograma no se ha identificado la formación de ninguna fase perjudicial para el hormigón.

Otro indicador de durabilidad del hormigón es su resistividad eléctrica. El valor medio de resistividad eléctrica de las probetas analizadas fue de 49,55 K Ω .cm, siendo este un valor típico de un hormigón con altos niveles de durabilidad.

La matriz de un material con base cemento presenta una micro-estructura bastante compleja, formada por un entramado poroso en el que está incluida una fase acuosa rica en iones. Estos iones responderán al campo eléctrico como si estuvieran en disolución, por ello, para completar el análisis de la durabilidad de las probetas se realizaron ensayos de transporte a través del hormigón, determinando los coeficientes de transporte de los iones cloruro y la capacidad de adsorción de agua por capilaridad de las mismas.

En cuanto a los coeficientes de difusión mostrados en la figura 4.64, se puede ver que son muy similares para las dos muestras probetas, siendo los coeficientes de difusión en estado estacionario aproximadamente un orden de magnitud mayores que los del estado no estacionario.

Los valores obtenidos de los coeficientes de resistencia a la penetración de agua y de absorción capilar, así como de porosidad efectiva, para las dos probetas ensayadas son muy similares. Estos valores son característicos de probetas con una buena resistencia a la penetración de agua.

Todos los resultados obtenidos en cuando a la evaluación de las propiedades durables se han comparado con los presentes en la guía “Concrete design for a given structure service life”, por la Association Française de Génie Civil (AFGC), 2007. En esta guía se establecen las clases de durabilidad en función de las propiedades del material. El resultado se presenta en la tabla 5.4.

	HCC experimental	Durabilidad
Porosidad total	9,19	Alta-intermedia
Resistividad eléctrica (KΩ.cm)	49,55	Alta
Coefficiente de difusión (Ds) (cm²/s)	1,12E-08	Intermedia
Coefficiente de difusión (Dns) (cm²/s)	9,60E-08	Intermedia

Tabla 5.4. HAC experimental.

La baja porosidad del hormigón fabricado y su elevada resistividad eléctrica son indicadores de elevada durabilidad. Según la guía AFGC, los coeficientes de difusión determinados corresponderían con un hormigón de durabilidad intermedia, no obstante, estos valores indican poca afinidad del material por los iones cloruro. En conjunto, teniendo en cuenta los resultados de los diferentes ensayos, se puede decir que el hormigón fabricado presenta unas características que están completamente de acuerdo con las esperadas de un hormigón convencional diseñado con un filler silíceo normal.

Capítulo VI: CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo son:

Se ha llevado a cabo el diseño de un procedimiento MULTIETAPA para abordar el tratamiento electrocinético de un material dragado contaminado con metales pesados y con gasóleo de locomoción, consiguiendo establecer una metodología de diseño del proceso de descontaminación en función de las características del contaminante. Adicionalmente, se ha establecido la potencial valorización de este sedimento como material de construcción en base cemento a través del diseño de un protocolo experimental de reutilización.

Específicamente se pueden extraer las siguientes conclusiones parciales:

- **En relación con la descontaminación del material dragado.**

- La medida del potencial zeta, por su relación con la magnitud de los fenómenos electrocinéticos, es fundamental a la hora de diseñar el tratamiento de descontaminación.
- Debido a sus diferentes características químicas, no existe una disolución universal capaz de extraer cuantitativamente todos los metales pesados que contaminan un sedimento. El electrolito a utilizar dependerá de las características del material y fundamentalmente de cada contaminante.
- Los mejores resultados globales al tratar el material contaminado con varios metales se obtienen en su tratamiento con una disolución de ácido acético 0,5M en el cátodo.
- Dependiendo de los metales del sedimento es posible el tener que utilizar otra etapa de tratamiento con una disolución diferente en función de sus constantes de precipitación, formación de complejos y afinidad por la matriz. Para los metales en este estudio (Zn, Cu, Cd, Ni, Cr, Pb) se han podido establecer los mecanismos de remediación y por tanto los parámetros óptimos del proceso.
- No se ha logrado eliminar el gasóleo de locomoción sin la utilización de surfactantes como electrolitos.

- Se ha establecido el procedimiento de selección del surfactante o disolución más adecuada mediante medidas de interacción del contaminante y el agente potenciador por electroforesis para el caso de contaminación por gasóleo de locomoción.
 - Para descontaminar un sedimento que contiene contaminantes de diferente naturaleza se requiere un tratamiento multietapa, eliminando primero los contaminantes orgánicos y luego los inorgánicos.
 - Se ha diseñado un dispositivo sencillo capaz en el que realizar los tratamientos multietapa a nivel de planta piloto.
- **En relación con la reutilización del material dragado.**
- Se ha diseñado un protocolo de evaluación de la posibilidad de reutilización del material dragado como componente de un material de construcción de base cemento.
 - La aplicación de este protocolo, en el caso del sedimento utilizado en el presente trabajo, ha llevado a su utilización en la producción de hormigón autocompactante como sustituto parcial del filler, presentando, el material resultante, características prestacionales y de durabilidad en línea con las esperadas de un hormigón convencional autocompactante diseñado con un filler silíceo habitual.

BIBLIOGRAFÍA

- Vasconcelos H.S. y Cabral A.E.B. “Concreto auto-adensavel produzido com agregados reciclados”. Proc. 2º Congreso Ibérico Hormigón Autocompactante. BAC2000. Guimaraes. Portugal. 2010.
- Girbes I. et al. “Demostrable a escala industrial de la aplicación de HAC con lodos de corte de mármol”. Proc. 2º Congreso Ibérico Hormigón Autocompactante. BAC 2000. Guimaraes. Portugal. 2010
- Patel-Predd P (2007). Dredged Sediments in Cement. *Environ. Sci. Technol.* 41 (11), pp 3795–3795
- Dredged Material Management Action Agenda for the Next Decade (DMMAA), EPA 842-B-04-002, July 2003.
- CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas). Recomendaciones para la gestión del material de dragado en los puertos Españoles. Madrid, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Puertos del Estado, 1994.
- Convenio para la protección del medioambiente marino del Atlántico Noreste (OSPAR, 1998).
- Allen, K y Hardy, J. (1984) Impacts of Navigational Dredging on Fish and Wildlife: A Literature Review. U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Services Program.
- Troya A. y Cachón J. Un nuevo compromiso ambiental en la agenda de la unión europea: El medio marino, *Ambienta*, vol 30, febrero 2008.
- Environmental Agency (EA) (1998) - Foreshore Recharge Strategy 1998-2002 – Beneficial Use of Dredgings, Executive Summary, Business Case and Project Plan.
- European Commission, *Off. J. Eur. Commun.* L114 (2006) 9.
- European Commission, *Off. J. Eur. Commun.* L327 (2000) 1.
- European Commission, Thematic Strategy on the Protection and Conservation of the Marine Environment, COM (2005) 504 final, European Commission, Brussels, Belgium, 2005.

- Guerra, A. Caracterización y Gestión de Sedimentos Dragados Portuarios, red de intercambio de conocimiento sobre sedimentos (INTERSED), REN2002-11937 - E, Santander, 2004.
- Goodwin, C., y Michaelis, D. 1984, Appearance and Water Quality of Turbidity Plumes Produced by Dredging in Tampa Bay, Florida. US Geological Survey Water-Supply Paper; 2192.
- IMO, 1991. The London Dumping Convention - The First Decade and Beyond. International Maritime Organisation. Report No: 505S012 Issue: 1.00
- IMO, 1998. LC72 - Reporting on activities related to deposit at sea of wastes or other materials, LC2/Circ 387, July 1998
- Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes, Zeta-Meter Inc.
- Fernando Linares Molinero (2007). Estudio de partículas coloidales constituidas por núcleo magnético y recubrimiento polimérico biodegradable como sistemas de liberación modificada de antineoplásicos. Tesis doctoral.
- R.J. Hunter, Zeta potential in colloid science, Principles and Applications, Academic Press, London, 1981.
- Nägele, E., 'The zeta-potential of cement', Cement and Concrete Research, 15, (1985) 453-462.
- Nägele, E., 'The zeta-potential of cement - part II: Effect of pH value', Cement and Concrete Research, 16, (1986) 853-863.
- Nägele, E., 'The zeta-potential of cement - part III: The non-equilibrium double layer on cement', Cement and Concrete Research, 17, (4) (1987) 573-580.
- Nägele, E., 'The transient zeta-potential of hydrating cement', Chemical Engineering Sci, 44, 8, (1989), 1637-1645
- Flatt, R.J., Ferraris, C. F. "Acoustophoretic characterization of cement suspensions" Materials and Structures, 35, (2002) 541-549.
- M. Castellote, S. Botija, C. Andrade, Assessment of electrokinetics effects by electrophoresis and electroósmosis in construction materials: effect of enhancing electrolytes and heavy metals contamination. Journal of Applied Electrochem. (2010) 40: 1195-1208
- Soon-Oh Kim, Kyoung-Woong Kim. Monitoring of electrokinetic removal of heavy metals in tailing-soils using sequential extraction analysis. Journal of Hazardous Materials B85 (2001) 195-211.

-
- A. Castillo, F. Rozas, I. Martínez, M. Castellote. "Understanding Cementitious Materials in Fresh State: A Nano-Scale Study on the Effect of the Mixing Time Journal of Alloys and Compounds Manuscript. 536S (2012).S569-S574 DOI:10.1016/j.jallcom.2011.12.106".
 - Abidin Kaya, Yeliz Yukselen, Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. Journal of Hazardous Materials B120 (2005) 119–126
 - F. Rozas, M. Castellote. Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes. Electrochimica Acta (2012). doi:10.1016/j.electacta.2012.03.068.
 - Castellote M., Andrade C., Alonso C., 2002. Non destructive decontamination of mortar and concrete by electro-kinetic methods: Application to the extraction of radioactive heavy metals. Environ. Sci. Technol. 36, 2256-2261.
 - M. Castellote, S. Botija, Electrokinetic decontamination of construction materials: contribution of the different processes and parameters in the efficiency of heavy metals remediation (2010).
 - Popov, K., Glazkova, I., Myagkov, S., Petrov, A., 2006. Removal of Cesium from porous surface via the electrokinetic method in the presence of a chelating agent. Russ. Colloid J. 68, 743- 748.
 - Popov, K., Glazkova, I., Myagkov, S., Petrov, A., Sedykh, E., Bannykh, L., Yachmenev, V., 2007. Zeta-potential of concrete in presence of chelating agents. Colloids Surfaces A 299, 198-202.
 - Popov, K., Glazkova, I., Yachmenev, V., Nikolayev, A. Electrokinetic remediation of concrete: Effect of chelating agents, Environmental pollution 153, 2008, 22-28
 - Segall BA, O'Bannon CE, Matthias JA. 1980. Electro-osmosis chemistry and water quality. Journal of Geotechnical Engineering Division 106(GT10):1148-1152
 - Lageman R. (1989). Theory and praxis of Electro-reclamation. NATO/CCMS Study. Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater. May 8-9 Copenhagen, Denmark: ATV Denmark.
 - Acar YB, Gale RJ, Hamed J. Putnam GA. (1990). Acid/base distribution in electrokinetic soil processing. Transportation Research Record. 1228:23-24.

- Pamucku S, Khan LI, Fang H-Y. (1990). Zinc detoxification of soils by electro-osmosis. *Transportation Research Record*. 1228:41-46.
- Probst RF, Renaud PC. (1987). Electroosmotic control of hazardous wastes. *Journal of Physicochemical Hydrology*. 9:345-360.
- Ribeiro AB, Mexia JT. (1997). A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil. *Journal of Hazardous Materials* 56(3):257-271.
- Page MM, Page CL. (2002). Electroremediation of contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering*. 128(3):208-219.
- Acar YB, Gale RJ, Alshawabkeh AN, Marks RE, Puppala S, Bricka M, Parker R. (1995). Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials* 40(2):117-137.
- Virkutyte J, Sillampää M, Latostenmaa P. (2002). Electrokinetic soil remediation-Critical overview. *Science of the Total Environment* 289(1-3):97-121
- Ahmet Karagunduz, Aras Gezer, Gulden Karasuloglu. Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils. *Science of the Total Environment* 385 (2007) 1–11.
- C.N. Mulligan, R.N. Yong, B.F. Gibbs, Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Eng. Geol.* 60 (2001) 371–380.
- W. Chu, C.Y. Kwan, Remediation of contaminated soil by solvent/surfactant system, *Chemosphere* 53 (2003) 9–15.
- C.N. Mulligan, F. Eftekhari, Remediation with surfactant foam of PCP contaminated soil, *Eng. Geol.* 70 (2003) 269–279.
- D. Fabbri, A. Crime, M. Davezza, C. Medana, C. Baiocchi, A.B. Prevot, E. Pramauro, Surfactant-assisted removal of swep residues from soil and photocatalytic treatment of the washing wastes, *Appl. Catal. B – Environ.* 92 (2009) 318–325.
- C.N. Mulligan, Recent advances in the environmental applications of biosurfactants, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 372–378.
- Rosen MJ. *Surfactant and Interfacial Phenomena*, 2nd edition, New York, John Willey & sons, Inc (1978).
- West CC, Harwell JH (1992). Surfactants and Subsurface Remediation. *Environmental Science and Technology* 26(12):2324-2330.

-
- Kim S-J, Park J-Y, Lee Y-J, Yang J-W (2005). Application of a new electrolyte circulation method for the ex-situ electrokinetic bioremediation of a laboratory-prepared pentadecane contaminated kaolinite. *Journal of Hazardous Materials* 118(1-3):171-176
 - José-Luis Niqui-Arroyo, Marisa Bueno-Montes, Rosa Posada-Baquero, José-Julio Ortega-Calvo, Electrokinetic enhancement of phenanthrene biodegradation in creosote-polluted clay soil, *Environmental Pollution* 142 (2006) 326-332.
 - Park J-Y, Kim S-J, Lee Y-J, Baek K, Yang J-W (2005). EK-Fenton process for removal of phenanthrene in a two-dimensional soil system. *Engineering Geology* 77(3-4):217-224.
 - Electorowicz M, Chifrina R, Konyukhov B. (1995) Behaviour of tension-active compounds used to clean up of contaminated manufactured gas plant sites. *Land Contamination & Reclamation* 3:2-4
 - Electorowicz M., Hakimipour M. (2003a). Practical consideration for electrokinetic remediation of contaminated soil. CSCE 8th Environmental and Sustainable Engineering Specialty Conference and Offshore Engineering, June 4-7, Moncton, Canada: CSCE, pp. 689-698.
 - Electorowicz M., Hakimipour M. (2003b). Electrokinetic soil remediation method for mixed contaminated soil. 6th Conference on Civil Engineering, May 5-7, 2003, Isfahan, Iran
 - Reddy KR, Kumar SN. (2002) Electrokinetic remediation of organic silty sand contaminated with heavy metals and PAHs at a MGP site. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal* 11(3):426.
 - Khodadoust R, Reddy KR, Maturi K. (2004). Removal of nickel and phenanthrene from kaolin soil using different extractants. *Environmental Engineering Science* 21(6):691-704.
 - Reddy KR, Maturi K. (2005). Enhanced electrokinetic remediation of mixed heavy metal and organic contaminants in low permeability soils. 16th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, September 12-16 Osaka Japan. Rotterdam, the Netherlands. Millpress Science Publishers, pp. 2429-2432.

- Maturi K. Reddy KR. (2006). Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere* 63(6):1022-1031.
- Reddy KR. Ala PR. Sharma S. Kumar SN. (2006). Enhanced electrokinetic remediation of manufactured gas plant soil. *Engineering Geology* 85(1-2):132-146.
- Reddy KR. Karri MR. (2008a) Effect of oxidant dosage on integrated electrochemical remediation of contaminants mixtures in soils. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 43(8):881-893.
- Electorowicz M., Hakimipour M. (2001). Electrical field applied to the simultaneous removal of organic and inorganic contaminants for clayed soil. 18th Eastern Research Symposium on Water Quality, October 18, Montreal, Canada: CAWQ.
- Reddy KR, Parupudi UD, Devulapalli SN, Xu CY. Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics. *Journal of Hazardous Materials* 55:135-158 (1997).
- Chun HI, Kang BH. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Engineering Geology* 53:139-150 (1999).
- Ottosen LM, Hansen HK, Ribeiro AB, Villumsen A. (2001). Removal of Cu, Pb and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils. *Journal of Hazardous Materials* 85(3):291-299.
- Reddy KR, Chimthamreddy S. Effects of initial form of chromium on electrokinetic remediation in clays. *Advances in Environmental Research* 7:353-365 (2003)
- Zhou DM, Deng ZF, Kang L, Alshawabkeh AN. Electrokinetic Remediation of a Cu-Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH. *Chemosphere* 61:519-527 (2005).
- Ottosen LM, Eriksson T, Hansen HK, Ribeiro AB. Effects from different types of construction refuse in the soil on electrodialytic remediation. *Journal of hazardous materials* 91(1-3): 205-219 (2002).
- Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. (2002). Electrokinetic soil remediation-Critical overview. *Science of the Total Environment* 289(1-3):97-121.

-
- Lageman R (1993). Electroreclamation: applications in the Netherlands. *Environmental Science and Technology*. 27(13):2648-2650
 - USEPA (1997) Recent Developments for in Situ Treatment of Metal Contaminated Soils. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office. 20460.
 - K.R. Reddy, C. Cameselle, *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, Wiley, 2009 (Chapter 27).
 - K.R. Reddy, C. Cameselle, *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, Wiley, 2009 (Chapter 30).
 - Athmer C. (2004). In-situ remediation of TCE in clayed soils. *Soil Sediment Contamination* 13:381-390.
 - Ho SV, Sheridan PW, Athmer Cj, Heitkamp MA, Brackin JM, Weber D, Brodsky PH. (1995). Integrated in situ soil remediation technology: the Lasagna process. *Environmental Science and Technology* 29 (10):2528-2534.
 - A.L. Hakstege. (2007). Description of the Available Technology for Treatment and Disposal of Dredged Material. *Sustainable Management of Sediment Resources: Sediment and Dredged Material Treatment* Edited by Guiseppe Bortone and Leonardo Plaumbo. © 2007 Elsevier B. V. All rights reserved.
 - Kim J-H, Han S-J, Yang J-W (2006) Effect of soil chemical properties on the remediation of phenantrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process. *Chemosphere* 63(10):1667-1676.
 - F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández, *Química analítica cualitativa*, Publicaciones Madrid, Editorial Paraninfo, Madrid 1952, ISBN, 978-84-9732-140-2.

DIVULGACIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral han dado lugar a publicaciones científicas:

TÍTULO: Electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with heavy metals with different enhancing electrolytes.

AUTHOR: F. Rozas, M. Castellote.

JOURNAL/BOOK: Electrochimica Acta 86. 2012 (102-109).

TÍTULO: Selecting enhancing solutions for electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with fuel.

AUTHOR: F. Rozas, M. Castellote.

JOURNAL/BOOK: Journal of Environmental Management. (*Aceptado en revision*)

TÍTULO: Protocol for assessing the valorization of a waste into cementitious material: dredged sediment for production of self compacting concrete.

AUTHOR: F. Rozas, I. Martínez, A. Castillo, M. Castellote.

JOURNAL/BOOK: Materiales de Construcción (en revisión)

También han sido presentados en congresos y seminarios:

4th Internationa Rilem PhD workshop. 19 November 2010. Madrid (Spain).

10th International Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2011). July 17-20, 2011. Utrecht (The Netherlands)

Título: ELECTROKINETIC REMEDIATION OF DREDGED SEDIMENTS POLLUTED WITH ORGANIC COMPOUNDS.

Autores: Francisco Rozas, Marta Castellote,

Presentación de poster

Seminario S5E (Sostenibilidad: eficiencia energética, evaluación de edificios y estructuras) Seminario 9. 8-9 Mayo 2012. Madrid (Spain)

Título: DESCONTAMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN Y SEDIMENTOS DRAGADOS.

Autores: Francisco Rozas, Marta Castellote,

Presentación oral

11th International Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM 2012). July 8-11, 2012. Hokkaido University, Sapporo. Japan

Título: ELECTROKINETIC REMEDIATION OF DREDGED SEDIMENTS POLLUTED WITH HEAVY METALS AND ORGANIC COMPOUNDS: SELECTION OF ENHANCING ELECTROLYTES

Autores: Francisco Rozas, Marta Castellote,

Presentación oral y de póster

